

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

PHYSIQUE

PREMIERE THÈSE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES
D'ADSORPTION DE L'AZOTE, DE L'OXYGENE
ET DE L'ARGON SUR DES SILICES POREUSES
ET DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES**

DEUXIEME THESE

**APPLICATION DE L'EMISSION ELECTRONIQUE
INDUITE A L'ETUDE DES SURFACES SOLIDES**

Présentées à l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par Nicole DUPONT-PAVLOVSKY

soutenues le avril 1971 devant la
Commission d'Examen

M.J. BARRIOL Président

M.J. BASTICK

M.X. DUVAL

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555807_0021

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

PHYSIQUE

PREMIERE THÈSE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES
D'ADSORPTION DE L'AZOTE, DE L'OXYGENE
ET DE L'ARGON SUR DES SILICES POREUSES
ET DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES**

DEUXIEME THESE

**APPLICATION DE L'EMISSION ELECTRONIQUE
INDUITE A L'ETUDE DES SURFACES SOLIDES**

Présentées à l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par Nicole DUPONT-PAVLOVSKY

soutenues le avril 1971 devant la
Commission d'Examen

M.J. BARRIOL Président

M.J. BASTICK

M.X. DUVAL

Examineurs



A ma mère

A mon Maître

Monsieur le Professeur J. BASTICK

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Hommage respectueux

AVANT - PROPOS

Le travail que nous allons exposer a été effectué dans le laboratoire de Monsieur le Professeur J. BASTICK, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques. Que notre maître veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il a guidé nos recherches et les conseils et encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Très sensibles à l'honneur que nous a fait Monsieur le Professeur J. BARRIOL en acceptant de présider notre Jury, nous l'assurons de notre sincère reconnaissance pour la sollicitude qu'il nous a témoignée en parrainant ces recherches devant le Centre National de la Recherche Scientifique et en nous aidant à les mener à bien par son précieux concours.

Nous prions Monsieur le Professeur X. DUVAL d'agréer nos plus vifs remerciements pour avoir voulu siéger à notre Jury d'examen.

Notre reconnaissance va également à Madame BASTICK, professeur, pour l'intérêt qu'elle nous a maintes fois manifesté. Nous la prions de croire à notre respectueux attachement.

Nous remercions aussi Monsieur Le Professeur A. HEROLD qui nous a permis de faire des expériences de diffraction des rayons X dans son laboratoire.

C'est Monsieur J.L. GREFFE qui nous a initié au calcul automatique et nous lui savons grand gré pour son aide aimable et efficace.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à nos camarades de laboratoire. Nous remercions tout spécialement Monsieur BAVEREZ, maître de conférence, et Messieurs ALAIS, PERROT et ROQUES, qui au cours de nombreuses discussions nous ont fait bénéficier de leur expérience avec spontanéité et désintéressement.

Nous remercions bien sincèrement le personnel technique et administratif de l'école et du Laboratoire pour l'aide qu'il nous a apportée. Que Monsieur LELAU-RAIN, qui nous a assisté de façon si efficace dans la préparation de ce mémoire soit assuré de notre reconnaissance.

INTRODUCTION

L'étude de l'adsorption des gaz sur les solides poreux a connu et connaît encore un très grand développement, tant à cause de l'intérêt théorique de ces recherches que de leur importance pratique dans des domaines d'application extrêmement variés, comme la catalyse, la chromatographie, etc . . .

Depuis les premiers travaux parus sur le sujet (1,2) de nombreux efforts ont été portés dans différentes directions afin de mieux comprendre la nature de ce phénomène (3 à 7). Cependant, bien des problèmes restent encore à élucider. En particulier, si de multiples essais ont été réalisés pour des pressions d'équilibre supérieures à un torr, les difficultés expérimentales ont longtemps empêché d'aborder le domaine des basses pressions. Or ce dernier est d'autant plus intéressant que les modes de fixation qui interviennent aux premiers stades de l'adsorption sont partiellement ou même complètement masqués lors des observations à taux de recouvrement plus élevé.

Il nous a donc semblé intéressant d'orienter notre travail dans cette direction.

Nous avons employé comme adsorbats d'une part l'azote, que toute la tradition des recherches sur la physisorption nous incitait à choisir, et d'autre part l'argon et l'oxygène. En effet les molécules de ces trois gaz, d'encombrement relativement voisin, ont cependant des propriétés tant géométriques qu'électrostatiques très différentes. Nous pouvons espérer que la comparaison des résultats ainsi obtenus permettrait d'estimer l'importance relative des différents types de forces d'adsorption.

Le choix de l'adsorbat sur lequel nous avons réalisé nos premières mesures a été guidé par les recherches précédemment effectuées au Laboratoire. Les travaux de J. Bastick (8) en particulier apportaient de nombreuses précisions sur la texture et la structure de certaines silices poreuses, et nous avons ainsi été naturellement amenés à utiliser ces solides dont le grand développement de la surface interne et du système poreux font un bon matériau pour le type d'étude que nous nous proposons d'entreprendre.

Ces premiers essais ont permis de mettre en évidence une anomalie dans le tracé des isothermes d'adsorption de l'azote, tandis que le comportement de l'argon se présentait de façon tout à fait classique. Ce phénomène, lié à la structure poreuse de la silice, semblait essentiellement dû aux difficultés de pénétration de l'azote dans des pores de dimensions moléculaires. Il était cependant impossible de donner une interprétation plus précise des résultats obtenus. En effet, on connaît bien le diamètre poreux moyen des échantillons utilisés, mais le spectre de tous les diamètres poreux est beaucoup moins facilement accessible, surtout en ce qui concerne les petits pores. En outre la nature et la répartition des groupes superficiels présents sur ces solides ne sont pas assez bien déterminées pour donner lieu à des calculs de potentiel de surface suffisamment rigoureux.

C'est pourquoi il nous a semblé nécessaire de poursuivre notre travail en utilisant un adsorbant dont la structure soit mieux définie.

Les zéolithes synthétiques nous ont alors paru spécialement indiquées. Ces dernières sont en effet constituées par un réseau aluminosilicique cristallin dont la structure bien connue (9, 10, 11) correspond à un arrangement régulier de pores de dimensions moléculaires, chaque type de tamis ainsi formé comportant un seul diamètre poreux accessible aux molécules gazeuses que nous étudions. Par ailleurs la charpente anionique ainsi formée est neutralisée par des cations dont on peut faire varier la nature pour un même réseau cristallin.

Nous avons donc tracé les isothermes d'adsorption de l'azote, de l'oxygène et de l'argon sur quatre tamis synthétiques : les zéolithes NaX, CaX, NaA et CaA de façon à pouvoir observer, pour chacun de ces gaz, l'influence de la structure cristalline d'une part, et d'autre part celle de la nature du cation. Ces expériences ont été réalisées à -195, - 183 et -170 °C, afin de suivre l'évolution des propriétés en fonction de la température, et pour des pressions comprises entre quelques 10^{-5} torr et une atmosphère environ, pour pouvoir relier les résultats obtenus aux basses pressions au domaine déjà connu.

Enfin nous avons essayé d'étayer les hypothèses que nous avons émises pour expliquer nos résultats par des calculs théoriques basés sur des modèles. Nous avons comparé les formes des isothermes expérimentales et de celles qui sont tracées à partir d'équation d'adsorption présupposant le ou les modes de fixation des molécules, et nous nous sommes également intéressés à l'aspect énergétique du phénomène.

Le plan de ce mémoire sera donc le suivant :

- I — TECHNIQUES EXPERIMENTALES
- II — ADSORPTION SUR SILICES POREUSES
 - caractéristiques des échantillons
 - tracé des isothermes
 - modes de fixation des molécules d'argon
 - modes de fixation des molécules d'azote
 - conclusions
- III -- PROPRIETES ADSORBANTES DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES
 - descriptions des différents types de zéolithes
 - revue des travaux antérieurs

IV — ADSORPTION D'ARGON ET D'OXYGENE SUR ZEOLITHES SYNTHETIQUES

- essais préliminaires
- tracé des isothermes
- chaleur isostérique d'adsorption
- comparaison avec un modèle théorique
 - . description statistique du modèle
 - . calcul de l'équation de l'isotherme et comparaison avec les isothermes expérimentales - énergie d'adsorption
- Entropie d'adsorption.
- conclusions

V — ADSORPTION D'AZOTE SUR ZEOLITHES SYNTHETIQUES

- tracé des isothermes
 - . adsorption sur zéolithes en granulés
 - difficultés de diffusion de l'azote
 - . adsorption sur zéolithes en poudre
- chaleur isostérique d'adsorption
- comparaison avec le modèle statistique
 - . isothermes et énergies d'adsorption
 - . entropie d'adsorption
- importance du moment quadrupolaire de la molécule d'azote

VI — CONCLUSIONS

CHAPITRE I.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Une isotherme d'adsorption est une courbe représentant, pour une température déterminée, la pression d'équilibre d'un gaz en contact avec un solide en fonction de la quantité de ce gaz adsorbée sur le solide. Il est donc nécessaire de thermostatier l'échantillon et d'effectuer des mesures de volume et de pression.

1.1 - APPAREIL d'ADSORPTION -

Le schéma de l'appareil, entièrement réalisé en verre pyrex, est représenté sur la figure (1).

La burette B de 10 cm^3 , graduée de 0,02 en 0,02 cm^3 , et avec laquelle on peut aisément apprécier 0,01 cm^3 , permet d'envoyer une quantité connue de gaz au contact de l'échantillon. Cette burette est thermostatée par un courant d'eau dont la température est repérée à $0,5^\circ$ près. Elle est reliée par un robinet à double voie d'une part aux réserves de gaz, et d'autre part à la cellule d'adsorption.

La partie comportant cette cellule est en relation avec une jauge de MACLEOD, permettant de mesurer les pressions comprises entre 10^{-5} et 1 torr, et un manomètre différentiel à mercure, utilisé pour les pressions supérieures.

L'appareil possède en outre :

- une réserve de gaz ;

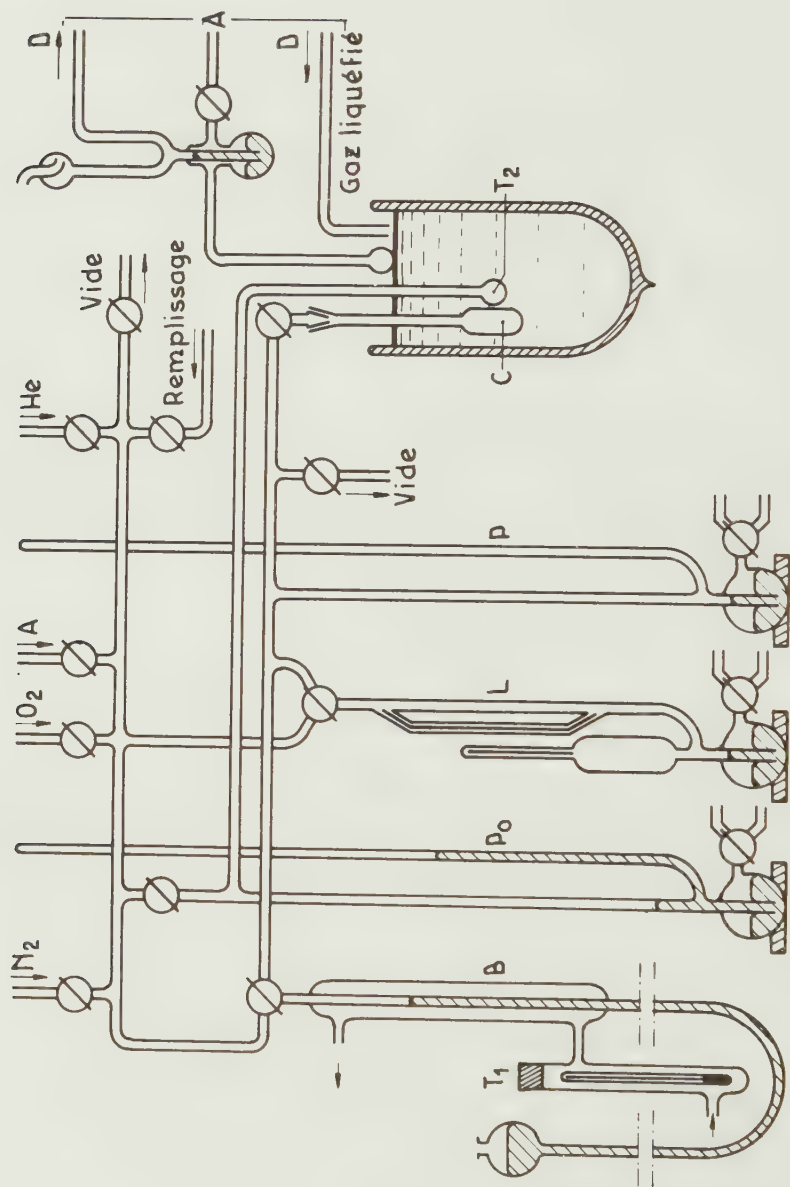
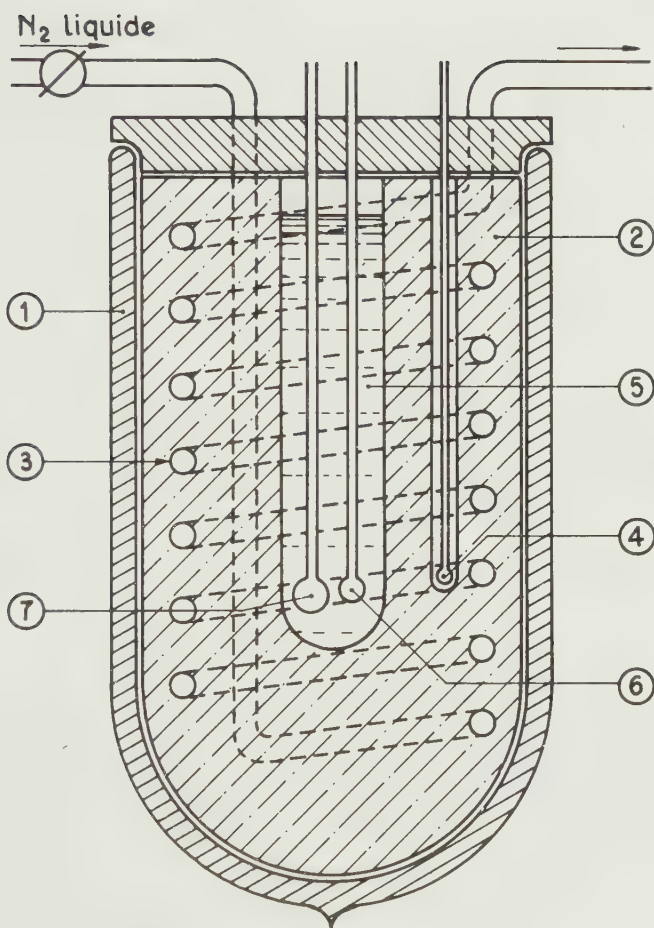


Fig. 1 Appareil d'adsorption



. Fig. 2 Cryostat

1. Vase Dewar
2. Bloc métallique
3. Serpentin
4. Thermomètre de régulation
5. Cavité centrale
6. Thermomètre de mesure
7. Cellule de mesure

- un thermomètre à tension de vapeur, constitué par une ampoule en verre pyrex placée près de la cellule d'adsorption et reliée d'une part à un manomètre différentiel à mercure, et d'autre part à la réserve de gaz ;
- un dispositif permettant de faire le vide (pompe à palettes et pompe à diffusion de mercure).

1.2 - THERMOSTATS -

Pour les mesures effectuées à -195 et 183°C on place la cellule d'adsorption dans des bains d'azote et d'oxygène liquide respectivement, dont le niveau est maintenu constant à l'aide du dispositif A indiqué sur le schéma de l'appareil d'adsorption.

Pour opérer à d'autres températures, on a recours à un cryostat représenté sur la figure 2.

Ce dernier est essentiellement constitué par un bloc métallique parcouru par un serpentin dans lequel circule de l'azote liquide. La régulation est assurée par un thermomètre à tension de vapeur et à contacts électriques commandant une vanne électromagnétique placée sur le circuit de pompage de l'azote. Une deuxième cavité cylindrique, remplie d'éther de pétrole afin d'en uniformiser la température, et d'assurer le contact thermique, et dont l'axe coïncide avec celui du bloc contient la cellule et le thermomètre de mesure. L'ensemble est isolé dans un vase Dewar.

Les gaz thermométriques utilisés sont le méthane ou l'argon selon la température de l'expérience. Un tel système assure une régulation au dixième de degré près pendant la durée d'un essai. La pression d'équilibre du gaz varie de façon très rapide avec la température pour une quantité de gaz adsorbé donnée. Il est donc nécessaire d'avoir une très bonne régulation de la température car une variation même faible de celle-ci se traduit par une grande dispersion des résultats. Mais dans nos conditions opératoires, nous obtenons une reproductibilité tout à fait satisfaisante.

1.3. - MODE OPERATOIRE -

L'échantillon est pesé dans la cellule de mesure. Celle-ci est introduite dans un four Chevenard où le solide est dégazé par chauffage sous vide.

La température est rendue homogène par un bloc métallique placé dans le four, et la régulation assurée au moyen d'une tige dilatométrique.

Nous avons pu constater qu'elle demeure constante à un degré près pendant la durée du traitement thermique.

Après cette opération, l'échantillon est amené à la température T choisie. Une quantité de gaz mesurée à l'aide de la burette est envoyée dans la cellule, et on repère la pression d'équilibre correspondante. En injectant des incréments successifs de gaz, on détermine ainsi de proche en proche l'isotherme d'adsorption complète. Les pressions inférieures à 1 torr sont repérées avec la jauge de Mac-Leod. Ensuite on isole cette dernière et on a recours au manomètre différentiel.

La principale difficulté de ces expériences provient de la durée des temps d'équilibre qui, dans les cas extrêmes, atteint une quinzaine de jours. Il est donc important de s'assurer que l'appareil est parfaitement étanche avant d'effectuer l'essai d'une part, et que l'équilibre est bien atteint avant de noter la valeur de la pression d'autre part.

1.4. - CORRECTIONS -

1.4.1.- Mesure des volumes gazeux -

Si P est la pression atmosphérique et T la température de l'eau dans la gaine entourant la burette, pour ramener le volume gazeux mesuré aux conditions normales de température et de pression, on le multiplie par

$$\frac{273}{T} \cdot \frac{P}{760} \quad \text{si } P \text{ est exprimée en torrs}$$

1.4.2.- Correction d'effusion thermique aux basses pressions d'équilibre -

Une canalisation relie la cellule d'adsorption, maintenue à basse température aux manomètres qui sont à la température ambiante. Lorsque la pression P_A régnant au dessus de l'échantillon est suffisamment faible pour que le libre parcours moyen ne soit plus très petit par rapport au diamètre de la canalisation, la valeur P_B de la pression déterminée à l'aide de la jauge de Mac-Leod est différente de celle qui règne dans la cellule.

Pour calculer P_A à partir de P_B nous avons eu recours à la formule semi-empirique de BENNET et TOMPKINS (12) qui est dérivée de celle de LIANG (13), également empirique, et dont la validité a été vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas. La forme de l'équation est la suivante :

$$R = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{\alpha_{He} (f\Phi g X)^2 + \beta_{He} (f\Phi g X) + Rm}{\alpha_{He} (f\Phi g X)^2 + \beta_{He} (f\Phi g X) + 1} \quad (1)$$

$$\text{où } Rm = \left[\frac{T_A}{T_B} \right]^{1/2}$$

f est un paramètre dont la valeur est égale à 1 pour les tubes de diamètre inférieur à 1 cm, et 1,22 pour les tubes de diamètre supérieur à 1 cm.

$X = P_B d$, d étant le diamètre du tube.

$$\alpha_{He} = 3,70(1,70 - 2,6 \cdot 10^{-3} \Delta T)^2 \quad (\Delta T = T_B - T_A)$$

$$\beta_{He} = 7,88(1 - Rm)$$

Φ_g est un terme permettant de tenir compte de la nature du gaz :

$$\log r_0 = 0,43 + 0,24 \log \Phi_g$$

et r_0 est le diamètre de collision de la molécule gazeuse, dont la valeur est donnée par HIRSCHFELDER, BIRD et SPOTZ (14).

Pour les gaz que nous avons étudiés ces valeurs sont :

Nature du gaz	A	O ₂	N ₂
$\Phi_g(A)$	2,70	2,87	3,53

On vérifie par le calcul que la formule (1) se réduit à l'équation de KNUDSEN, soit $P_A / P_B = (T_A / T_B)^{1/2}$ pour des pressions inférieures à 10^{-4} torr. Elle se réduit à $P_A / P_B = 1$ pour les pressions supérieures à 1 torr.

1.4.3 - Correction de volume mort -

Pour les faibles pressions, le volume de gaz contenu dans l'appareil est négligeable devant le volume adsorbé, mais il n'en est plus de même pour les pressions plus élevées.

Pour pouvoir en tenir compte, après chaque tracé d'isotherme, on effectue quelques mesures en remplaçant le gaz étudié par de l'hélium. Il est ainsi possible de déterminer le volume de la phase gazeuse en équilibre avec l'adsorbant, en supposant que l'adsorption d'hélium est négligeable aux températures de nos essais. A partir de ces mesures, il est facile de corriger les résultats obtenus au cours des expériences précédentes en calculant pour chaque pression d'équilibre la quantité de gaz non adsorbée.

1.5 - PRECISION DES MESURES -

Les erreurs portent essentiellement sur la détermination des volumes et des pressions et sont de l'ordre de 1 % pour chaque envoi d'un incrément de gaz d'environ 6 à 7 cm³.

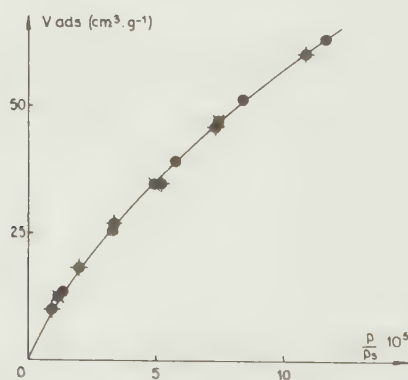


Fig. 3 Reproductibilité des mesures ; exemple : adsorption d'oxygène sur tamis 4 A

Il est difficile de se faire une idée précise de l'importance de l'erreur en un point quelconque de l'isotherme. Il semble toutefois que les erreurs se compensent car la reproductibilité est très bonne comme on peut le voir d'après la figure (3) où l'on a porté les points correspondant à trois tracés différents d'une même isotherme.

CHAPITRE II.

ADSORPTION SUR SILICES POREUSES

II.1 - CARACTERISTIQUES des ECHANTILLONS -

Nous avons choisi, pour ce travail, deux silices de type "xérogels", fabriquées par la compagnie de St GOBAIN, et que nous désignerons par les lettres M. et m. Celles-ci sont obtenues par action de l'acide sulfurique sur du silicate de sodium, et se présentent sous forme de particules translucides dont on a retenu, après broyage, la fraction comprise entre les tamis 30 et 32 AFNOR, correspondant à un diamètre de grain voisin de 1 mm.

Les échantillons sont dégazés sous une pression de 10^{-5} torr pendant huit heures à 200, 400 et 600 °C. Les aires spécifiques des silices ainsi traitées sont déterminées par adsorption d'azote à 77 °K selon la méthode de BRUNAUER, EMMET, et TELLER (3). On a porté dans le tableau 1 les valeurs ainsi obtenues.

Tableau 1 - Aires spécifiques des échantillons étudiés, exprimées en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

Température de dégazage	200 °C	400 °C	600 °C
Silice M	545	540	500
Silice m	700	680	630

Par ailleurs, on calcule le diamètre moyen des pores, $\overline{D_p}$, à l'aide de la relation

$$\overline{D_p} = \frac{4V_p}{A}$$

$\overline{D_p}$ représente le diamètre d'un cylindre unique dont le volume serait égal au volume poreux total V_p , déterminé à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 °K, et dont la surface aurait même mesure que l'aire B. E. T., soit A. Les valeurs de $\overline{D_p}$ sont pratiquement indépendantes de la température de dégazage.

On trouve :

$$\text{Silice M : } \overline{D_p} = 40 \text{ \AA}$$

$$\text{Silice m : } \overline{D_p} = 25 \text{ \AA}$$

Ces résultats permettent de classer l'échantillon M parmi les silices microporeuses et l'échantillon m parmi les silices ultramicroporeuses.

II.2 - TRACE DES ISOTHERMES -

II.2.1. - Silice M

Les expériences ont porté sur des échantillons de silices M dégazés à 200, 400 et 600 °C. Pour chacun d'eux, nous avons tracé les isothermes d'adsorption de l'argon à 77 °K et 90 °K, que nous avons représentées sur les figures (4), (5) et (6).

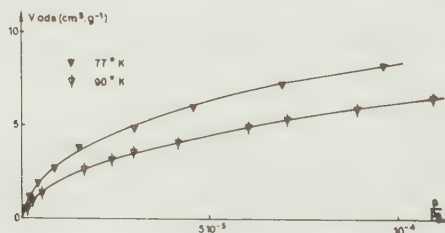


Fig. 4 Adsorption d'argon sur silice M dégazée à 200 °C

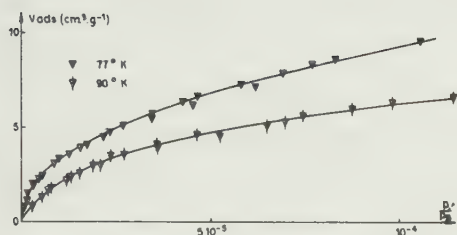


fig. 5

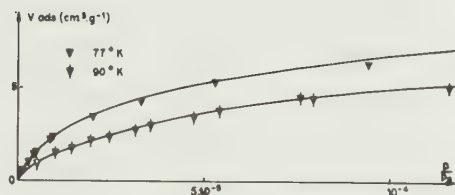


fig. 6

. Adsorption d'argon sur silice M dégazée à 400 °C (fig. 5) et 600 °C (fig. 6)

L'allure générale des courbes n'est que peu affectée par la température de dégazage. Cependant, la silice dégazée à 600 °C adsorbe légèrement moins d'argon que les échantillons dégazés à 200 et 400 °C. En effet, dans le cas de l'adsorption à la température de l'azote liquide par exemple, on observe les pressions d'équilibre suivantes pour un volume adsorbé de 5 cm³ par gramme de silice :

silice dégazée à 200 °C	$P = 8,80 \cdot 10^{-3}$ torr
silice dégazée à 400 °C	$P = 7,00 \cdot 10^{-3}$ torr
silice dégazée à 600 °C	$P = 13,00 \cdot 10^{-3}$ torr

Ces résultats peuvent traduire l'influence du traitement thermique sur la texture de la silice.

En effet, la surface de l'échantillon dégazé à 600 °C est nettement plus faible que celles des échantillons dégazés respectivement à 200 et 400 °C, comme nous pouvons le voir d'après les valeurs portées dans le tableau I.

On constate par ailleurs que les courbes tracées à 90 °K sont situées au dessous de celles tracées à 77 °K. Cette disposition est tout à fait normale puisque, d'après le principe de LE CHATELIER, le processus d'adsorption étant exothermique, la quantité de gaz adsorbée pour une pression donnée doit décroître lorsque la température de l'adsorption s'élève.

Les isothermes d'adsorption de l'azote à 77 °K et 90 °K sur les échantillons de silice M préalablement dégazés à 200, 400 et 600 °C respectivement sont représentées sur les figures (7), (8) et (9). On constate ici que pour les faibles quantités adsorbées, la courbe tracée à 90 °K est située au dessus de celle qui correspond à 77 °K, qu'elle la coupe pour une quantité de gaz adsorbée voisine de 4 cm³ par gramme de silice, pour l'échantillon dégazé à 200 °C, et ne passe au dessous que lorsque les quantités adsorbées continuent à croître.

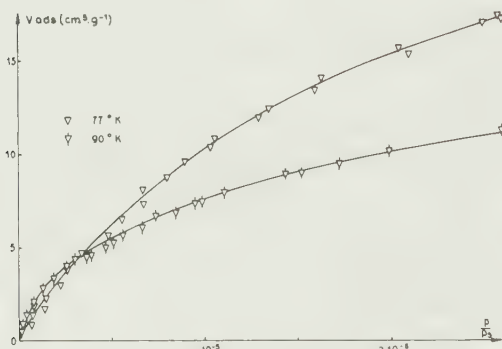


fig. 7

Adsorption d'azote sur silice M dégazée à 200 °C (fig. 7), 400 °C (fig. 8) et 600 °C (fig. 9)

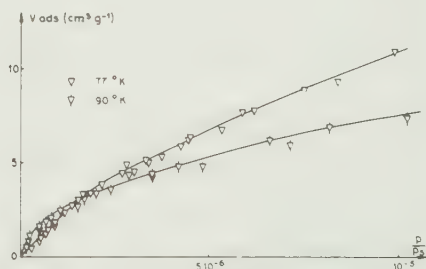


fig. 8

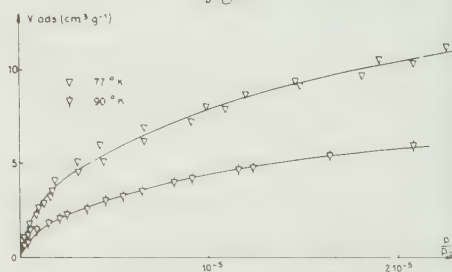


fig. 9

Le phénomène est moins marqué pour un échantillon dégazé à 400 °C : l'intersection des deux courbes se produit pour environ 2 cm³ d'azote adsorbés par gramme de silice. Après dégazage de la silice à 600 °C, il devient impossible, dans nos conditions expérimentales, de déceler cette anomalie : les courbes reprennent leurs positions relatives habituelles.

De plus, l'adsorbant présente une plus grande affinité pour l'azote que pour l'argon pour les faibles taux de recouvrement. Par exemple, l'adsorption de 5 cm³ d'azote à 77 °K sur l'échantillon dégazé à 400 °C conduit à une pression d'équilibre de $5,12 \cdot 10^{-3}$

torr, et l'adsorption d'une même quantité d'argon à une pression de $1,09 \cdot 10^{-2}$ torr soit environ le double. Cette différence se produit dans tous les cas étudiés.

D'autre part, la vitesse d'adsorption est beaucoup plus faible pour l'azote que pour l'argon : la stabilisation de la pression demande trois à six heures après chaque admission d'azote, tandis que pour l'argon, une heure suffit largement.

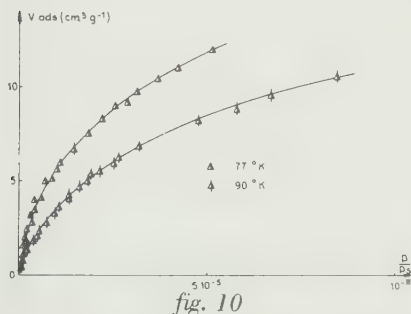


fig. 10

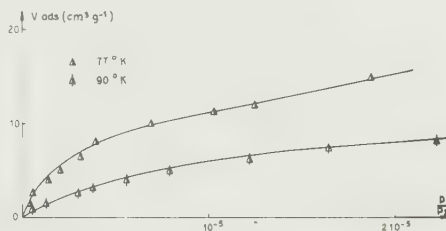


Fig. 11

. Adsorption d'argon sur silice m dégazée à 200 °C (fig. 10) et 400 °C (fig. 11)

II.2.2. - Silice m.

Les isothermes d'adsorption de l'argon sur des échantillons de silice m dégazés à 200 et 400 °C (voir figures (10) et (11)) sont tout à fait comparables à celles que nous avons obtenues avec la silice M. On note en particulier que pour une pression relative donnée, l'adsorption est toujours plus forte à 77 °K qu'à 90 °K.

On observe toujours les mêmes différences de vitesses d'adsorption et de quantités adsorbées entre l'azote et l'argon que pour la silice M. De plus, les isothermes tracées avec l'azote à 77 et 90 °K font encore apparaître les anomalies observées dans le cas de la silice M. (voir figures (12) et (13)). Le phénomène est très marqué pour l'échantillon dégazé à 200 °C. et s'atténue lorsque la température du dégazage s'élève. C'est ainsi que les courbes se croisent pour environ 17 cm^3 adsorbés par gramme de silice dégazée à 200 °C et 4 cm^3 adsorbés par gramme de silice dégazée à 400 °C.

Nous avons complété le réseau d'isothermes d'adsorption de l'azote en traçant des courbes réalisées à 84, 95 et 103 °K sur l'échantillon dégazé à 200 °C, puis- que c'est dans ce cas que le phénomène observé est le plus net.

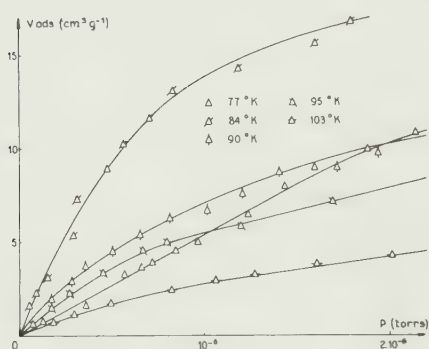


fig. 12

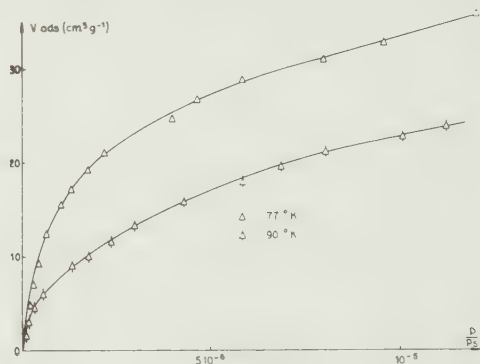


fig. 13

. Adsorption d'azote sur silice m dégazée à 200 °C (fig. 12) et 400 °C (fig. 13)

On constate alors (figure 12) que ces nouvelles courbes ont les dispositions relatives habituelles en fonction de la température.

Nous avons alors cherché quels modes de fixation des molécules d'azote et d'argon sur les deux types de silice étudiés les isothermes ainsi obtenues pouvaient tra- duire.

II.3 - MODES de FIXATION des MOLECULES d'ARGON -

Nous avons calculé la chaleur isostérique d'adsorption de l'argon sur les deux types de silice étudiés. Puis nous avons confronté nos résultats avec ceux que l'on obtient à partir de modèles statistiques présupposant divers modes de fixation des molécules.

II.3.1. - Chaleur isostérique d'adsorption de l'argon.

Si on admet que l'adsorption d'un gaz est un phénomène de même nature qu'une condensation, on peut en calculer l'effet thermique à partir de l'équation de Clapeyron :

$$\frac{\partial(\log P)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q_{st}}{R}$$

où **Q_{st}** désigne la chaleur d'adsorption

P la pression d'équilibre

T la température absolue

R la constante des gaz parfaits.

On applique cette relation entre les températures respectives de deux isothermes. En supposant que la chaleur isostérique reste constante dans l'intervalle de températures considéré, ce qui est légitime à condition que cet intervalle soit suffisamment faible, on peut intégrer :

$$Q_{st} = -\frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{P_1}{P_2}$$

T₁ et T₂ étant les températures respectives de deux isothermes voisines, P₁ et P₂ les pressions correspondantes pour une même quantité adsorbée.

Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau II. On peut constater que la chaleur d'adsorption ne varie que faiblement avec la quantité de gaz adsorbée d'une part, et la température de dégazage d'autre part. Elle augmente cependant légèrement avec cette dernière, ce qui semble plausible car les sites d'adsorption qui apparaissent sur les solides au cours du dégazage sont d'autant plus énergétiques que la température de dégazage est élevée.

D'autre part, l'ordre de grandeur de l'effet thermique (environ 3 kcal. /mole) semble bien caractériser une physisorption.

Tableau II - Chaleur isostérique d'adsorption de l'argon adsorbé sur silices poreuses en kcal.mole⁻¹

Vads. cm ³ .g ⁻¹	Silice M			Silice m	
	dég. à 200 °C	dég. à 400 °C	dég. à 600 °C	dég. à 200 °C	dég. à 400 °C
1	2,50	3,35	2,95	3,80	3,20
2	2,70	3,30	3,10	3,20	3,40
3	2,80	3,15	3,15	3,00	3,40
4	2,90	3,10	3,20	3,05	3,40
5	2,90	3,10	3,20	3,05	3,50
6	2,85	3,10	3,10	3,10	3,60
7	2,80	3,10	3,10	3,10	3,60
8	2,80	3,05	3,05	3,10	3,75
9	2,80	3,05	3,05	3,00	3,80
10	2,80	3,05	3,05	3,00	3,80
11				3,05	3,75
12				3,05	3,75
13					3,70

II.3.2. - Confrontation avec des modèles théoriques.

Pour confirmer cette hypothèse, examinons si nos résultats expérimentaux concordent avec ceux obtenus lors d'une étude théorique tenant compte du mode de fixation des molécules.

Comme nous travaillons à très basse pression, il paraît légitime de négliger les interactions des molécules entre elles, et nous prendrons en considération uniquement les interactions entre les molécules adsorbées et la surface adsorbante. Deux types d'adsorption possibles se présentent alors : il peut s'agir ou bien d'une adsorption localisée, correspondant au classique modèle de LANGMUIR, ou bien d'une adsorption en couche mobile, à un ou deux degrés de liberté de translation. Nous étudierons séparément chacun de ces cas.

II.3.2.1. . . adsorption localisée.

Le modèle de LANGMUIR suppose que la surface adsorbante est constituée par un réseau de sites identiques. Cette théorie admet l'absence d'interaction entre molécules adsorbées, et entre sites voisins.

L'occupation d'un site, en particulier, ne modifie en rien les propriétés des sites adjacents.

Par un traitement cinétique ou statistique simple, on obtient l'équation de l'isotherme d'adsorption correspondant à ce modèle, soit :

$$P = k \frac{\Theta}{1 - \Theta}$$

où k est une constante

P est la pression d'équilibre pour un taux de recouvrement $\Theta = V / V_m$

V est le volume gazeux adsorbé à la pression p

V_m est le volume gazeux adsorbé à saturation.

Tableau III - Adsorption d'argon sur silices poreuses - "Constantes" de LANGMUIR.

V. adsorbé $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Silice M dégazée à 200 °C		Silice M dégazée à 400 °C		Silice M dégazée à 600 °C		Silice m dégazée à 200 °C		Silice m dégazée à 400 °C	
	77 °K	90 °K	77 °K	90 °K	77 °K	90 °K	77 °K	90 °K	77 °K	90 °K
1	5,27	1,52	31,28	1,52	14,25	1,11	487	9,53	132,24	6,17
2	12,92	1,08	23,13	1,17	12,71	0,89	215	6,11	135,16	4,71
3	11,34	0,85	17,41	1,00	11,52	0,69	107	5,34	107,09	3,77
4	9,64	0,66	13,67	0,81	9,21	0,53	71	4,31	89,76	3,27
5	7,71	0,53	10,66	0,66	7,75	0,44	59	3,40	78,94	2,66
6	6,26	0,42	8,61	0,52	6,48	0,36	53	3,15	75,15	2,24
7	5,26	0,36	7,07	0,43	5,27	0,32	46	2,65	54,88	1,70
8	4,41	0,32	5,81	0,38	4,40	0,27	42	2,35	51,86	1,41
9	3,85	0,28	4,91	0,32	3,66	0,23	37	2,15	43,96	1,08
10	3,41	0,25	4,28	0,27	3,02	0,19	33	1,95	34,77	0,88
11							29	1,74	28,39	0,73
12							24	1,63	24,60	0,68
13							22	1,49	22,12	0,63

Tous les sites d'adsorption étant supposés équivalents, la chaleur isostérique d'adsorption doit par conséquent être indépendante du taux de recouvrement. Cette condition est assez bien vérifiée, comme nous pouvons le constater d'après les résultats portés dans le tableau II, mais cet accord ne suffit pas à prouver que nous sommes en présence d'une adsorption de type de LANGMUIR. Encore faut-il que l'équation de l'isotherme soit vérifiée également.

Nous pouvons écrire cette équation sous la forme :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\Theta}{1-\Theta}$$

Nous avons donc calculé, à partir de chacune des isothermes tracées, le terme $\frac{1}{P} \cdot \frac{\Theta}{1-\Theta}$ pour différentes valeurs de P et de v, donc de Θ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

Nous constatons que les valeurs varient de façon notable avec le taux de recouvrement. Nous ne sommes donc pas en présence d'isothermes dites "de LANGMUIR".

II.3.2.2. . Adsorption en couche mobile.

Pour vérifier si l'argon s'adsorbe à la surface des silices sous forme de couche mobile, nous avons essayé de comparer les valeurs de la variation d'entropie d'adsorption obtenues d'une part à partir de nos résultats expérimentaux, et d'autre part à l'aide d'un calcul statistique basé sur un modèle théorique.

En effet, de nombreux auteurs (15, 16, 17, 18) montrent que l'on peut relier la chaleur isostérique d'adsorption à la variation d'entropie par la relation

$$\Delta S_e = R \log_e \frac{P_0}{P} \cdot \frac{Q_{st}}{R}$$

ΔS_e est la variation d'entropie produite lorsque le gaz, initialement à la pression standard P_0 , et à la température T, passe à l'état adsorbé, à la même température T.

P étant alors la pression d'équilibre.

R est la constante des gaz parfaits

Q_{st} la chaleur isostérique d'adsorption.

Nous connaissons la pression d'équilibre P à la température T , grâce au tracé des isothermes. Nous avons calculé précédemment la valeur de Q_{st} . Nous pouvons en déduire la variation d'entropie.

Par ailleurs, cette variation de l'entropie du gaz produite au cours d'une expérience d'adsorption est égale à :

$$\Delta S_e = a\bar{S} - gS_{tr}^{\circ}$$

où gS_{tr}° est l'entropie molaire de translation du gaz à la pression standard et à la température T .

$a\bar{S}$ est l'entropie différentielle molaire du gaz à l'état adsorbé.

Si le modèle correspond à la réalité

$$\Delta S = \Delta S_e$$

$$\Delta S_e = a\bar{S} - gS_{tr}^{\circ}$$

$$gS_{tr}^{\circ} = a\bar{S} + (\Delta S_e)$$

l - gS_{tr}° , l'entropie molaire du gaz est calculée à partir de la relation de SACKUR-TETRODE : (19)

$$gS_{tr}^{\circ} = R \log_e \left[\frac{e^{5/2} \cdot V}{N \cdot h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right]$$

où R est la constante des gaz parfaits ($R = 1.987$ cal./deg.-mole)

N le nombre d'Avogadro ($N = 6.023 \cdot 10^{23}$ mol. / mole)

h la constante de Planck ($h = 6.624 \cdot 10^{-27}$ ergs/sec)

k la constante de Boltzmann ($k = 1.38$ ergs/deg)

V le volume molaire du gaz, en cm^3

m la masse d'une molécule, en grammes

T la température absolue

Pour une pression standard, $P_0 = 760$ torrs, cette expression se réduit à :

$$gS_{tr}^0 = \frac{3}{2}R \log_e M + \frac{5}{2}R \log_e T - 2,33$$

M est la masse moléculaire du gaz, soit 40 dans le cas de l'argon. Nous obtenons ainsi :

$$gS_{tr}^0 = 30,25 \text{ calories.mole}^{-1} \cdot \text{degré}^{-1} \text{ à } T: 77^\circ \text{K}$$

$$gS_{tr}^0 = 31 \text{ calories.mole}^{-1} \cdot \text{degré}^{-1} \text{ à } T: 90^\circ \text{K}$$

2 - $\bar{S}_{th}$, l'entropie différentielle molaire de l'argon à l'état adsorbé est la somme de deux termes :

$$a\bar{S} = a\bar{S}_T + \bar{S}_{th}$$

$a\bar{S}_T$ est l'entropie différentielle molaire de translation

$\bar{S}_{th}$ est l'entropie différentielle molaire thermique.

Si le modèle de l'adsorption en couche mobile traduit bien nos résultats expérimentaux, les valeurs de $a\bar{S}_T$ doivent correspondre à un ou deux degrés de liberté de translation.

Soit :

$$a\bar{S} = a\bar{S}_{2T} + \bar{S}_{th}'$$

$$a\bar{S} = a\bar{S}_{1T} + \bar{S}_{th}''$$

Nous admettons que la perte d'un degré de liberté de translation au cours de l'adsorption s'accompagne de l'apparition d'un degré de liberté de vibration des molécules adsorbées. Dans le cas de l'argon, monoatomique, l'entropie thermique est constituée uniquement par cette entropie de vibration.

Ainsi, pour vérifier la validité de cette représentation, nous calculons :

$$\bar{S}_{th} = gS_{tr}^0 - [a\bar{S}_T + (-\Delta S_e)]$$

Un bon accord avec le modèle nécessite l'obtention d'une valeur de l'entropie thermique différentielle qui soit positive, et qui ne varie pratiquement pas en fonction du taux de recouvrement de la surface.

Si cette condition est réalisée, les valeurs des entropies thermiques intégrales et différentielles sont égales. En effet, si nous appelons S_{th} l'entropie intégrale et $\bar{S}_{th}$ l'entropie différentielle

$$\bar{S}_{th} = S_{th} + n \frac{\partial S_{th}}{\partial n}$$

et comme
$$n \frac{\partial S_{th}}{\partial n} = 0$$

$$\bar{S}_{th} = S_{th}$$

Il est donc possible de calculer les fréquences de vibration correspondantes à l'aide de la relation explicitant l'entropie intégrale correspondant à un degré de liberté de vibration d'un oscillateur harmonique, soit :

$$S_v = R[u(e^u - 1) - \log_e(1 - e^{-u})]$$

R est la constante des gaz parfaits

$$u = \frac{h\nu}{kT} \text{ où } \nu \text{ est la fréquence de vibration}$$

3 - Pour calculer ${}_a\bar{S}_1$, l'entropie de translation de l'argon à l'état adsorbé, on peut assimiler celui-ci à un gaz bidimensionnel, et négliger toute interaction entre les molécules. De plus, on suppose que ces molécules sont ponctuelles. Dans ces conditions, l'aire A de la surface de la silice accessible aux molécules d'argon est constante, et ne dépend pas du nombre de molécules déjà fixées. Ces deux hypothèses sont justifiées par la faible fraction de surface recouverte. (celle-ci est inférieure au centième).

On peut alors prendre pour expression de la fonction de partition de translation superficielle, pour une molécule de masse m se déplaçant librement dans l'aire A

$$f_{12} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) A e^{X/kT}$$

où X est l'énergie nécessaire pour desorber une molécule.

La fonction de grande partition pour un ensemble de N particules s'écrit (20) :

$$\Xi = \sum_N \frac{\lambda^N}{N!} f_{12}^N = e^{\lambda f_{12}}$$

l'activité des molécules, λ est liée au potentiel chimique μ par la relation

$$\lambda = e^{\mu/kT}$$

Nous appliquons les relations classiques

$$\begin{aligned} aS_{21} &= -\frac{\partial(kT \log \Xi)}{\partial T} = \frac{4\pi mk^2 T}{h^2} \cdot A e^{\frac{\mu+X}{kT}} + A \frac{2\pi mk^2 T^2}{h^2} \left(-\frac{\mu+X}{kT} \right) e^{\frac{\mu+X}{kT}} \\ N &= \frac{\partial(kT \log \Xi)}{\partial \mu} = \frac{2\pi mkT}{h^2} A e^{\frac{\mu+X}{kT}} \end{aligned}$$

soit, en introduisant N dans l'expression de aS_{21}

$$aS_{21} = kN \left(2 + \log_e \frac{2\pi mkTA}{Nh^2} \right)$$

L'entropie différentielle molaire est alors donnée par :

$$\overline{aS_{2T}} = \mathcal{N} \frac{\partial S}{\partial N} = R \left(\log_e \frac{2\pi mkT}{Nh^2} + 1 \right)$$

En remplaçant A par aNm , où a représente l'aire d'une molécule, et Nm le nombre de molécules nécessaires pour recouvrir la surface d'une monocouche, et en notant que $m = M/\sqrt{N}$, où M est le poids moléculaire du gaz, on peut mettre la relation précédente sous la forme :

$$\begin{aligned} aS_{21} &= R \cdot R \log_e \frac{2\pi k}{\sqrt{N} h^2} \cdot R \log_e (M.T.a) - R \log \Theta \\ &= 4,575 \log_{10} (M.T.a) - 4,575 \log_{10} \Theta - 63,82 \end{aligned}$$

Ce calcul est exposé en détail par J. BASTICK dans sa thèse (8).

On peut faire un calcul analogue en supposant que les molécules adsorbées n'ont qu'un degré de liberté de translation, ce qui peut correspondre, par exemple au déplacement d'une molécule à l'intérieur d'un pore, ce pore étant suffisamment étroit par rapport au diamètre moléculaire pour que la molécule ne puisse se déplacer que dans une direction.

Dans ces conditions

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_N \frac{\Lambda^N f_1^N}{N!} \\ f_1 &= \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{1/2} L e^{X/kT} \end{aligned}$$

f_1 est la fonction de partition de translation pour une molécule ayant un degré de liberté, L la distance totale qu'une molécule peut parcourir librement. Les autres lettres ont la même signification que dans le cas précédent.

En conduisant le calcul de la même façon que dans le cas d'une translation à deux dimensions, et en écrivant que $L = \frac{1}{2} \Phi Nm$, où Φ est le diamètre d'une molécule, on obtient l'expression suivante pour l'entropie des molécules adsorbées ayant un degré de liberté de translation :

$$aS_{11} = 4,575 \log_{10} (M^{1/2} T^{1/2} \Phi) - 4,575 \log_{10} \Theta + 31,96$$

Nous avons calculé, pour chacun des cas étudiés, gS_{ir}^0 , aS_{21} , aS_{11} et ΔSe nous avons comparé $[aS_{11} + (-\Delta Se)]$ et $[aS_{21} + (-\Delta Se)]$ à gS_{ir}^0 et déduit les valeurs correspondantes de l'entropie différentielle thermique et des fréquences de vibration. Les résultats sont portés sur les figures (14 - 15 - 16 - 17) et dans le tableau IV

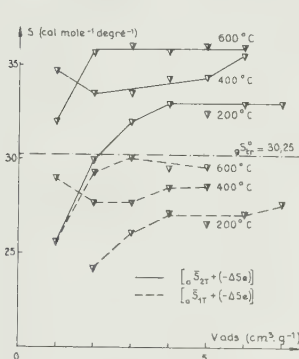


fig. 14

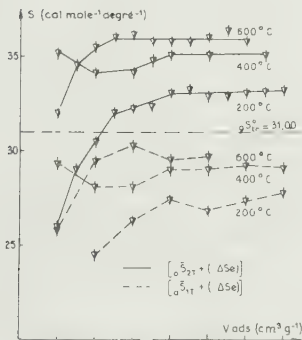


fig. 15

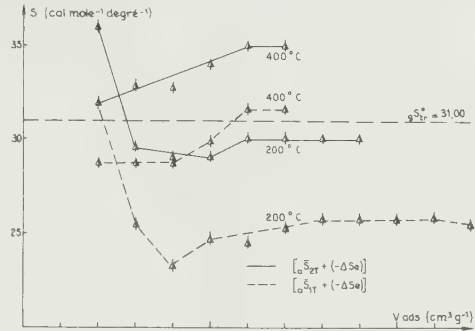


Fig. 16

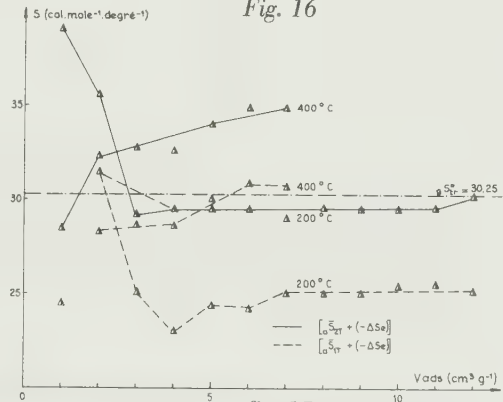


fig. 17

- Entropie d'adsorption de l'argon à 90 °K (fig. 14) et 77 °K (fig. 15) sur silice M dégazée à 200, 400 et 600 °C.
- Entropie d'adsorption de l'argon à 90 °K (fig. 16) et 77 °K (fig. 17) sur silice m dégazée à 200, 400 et 600 °C

Plusieurs remarques s'imposent :

- 1 - Si on excepte les résultats obtenus lors de l'envoi des premiers incréments de gaz, ($V_{ads} \leq 3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), on constate que la valeur de l'entropie thermique différentielle ne varie que très peu avec le volume adsorbé, pour une isotherme donnée.

Tableau IV - Valeur moyenne de l'entropie thermique de l'argon adsorbé sur silices poreuses. Fréquences de vibration correspondantes.

Température de dégazage			Silice M			Silice m	
			200 °C	400 °C	600 °C	200 °C	400 °C
1 degré de liberté de translation	77 °K	S_{th}	3,2	2,2	1	5,5	1,5
		cal.mole dég. $\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec.}^{-1}$	2,09	2,85	4,44	1,11	3,77
	90 °K	S_{th}	4	2,5	1,5	5,5	1,2
		cal.mole dég. $\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec.}^{-1}$	1,97	2,84	4,4	1,30	4,71
2 degrés de liberté de translation	77 °K	S_{th}	<0	<0	<0	1	<0
		cal.mole dég. $\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec.}^{-1}$	-	-	-	3,06	-
	90 °K	S_{th}	<0	<0	<0	1,5	<0
		cal.mole dég. $\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec.}^{-1}$	-	-	-	2,6	-

2 - Dans tous les cas sauf celui de la silice m dégazée à 200 °C, seul le modèle à un degré de liberté de translation peut représenter le phénomène étudié, puisque le modèle à deux degrés de liberté conduit à une valeur négative de l'entropie différentielle thermique.

3 - Pour un type de silice donné, les molécules sont d'autant plus liées au solide que celui-ci est dégazé à température plus élevée. Nous notons en effet que la fréquence de vibration augmente avec cette dernière. L'hypothèse suivante permet d'expliquer ce phénomène : lorsqu'un échantillon est dégazé à faible température, la surface reste encombrée de groupes superficiels qui empêchent l'accès de certains pores aux molécules d'argon. Dans la porosité accessible, les molécules restent cependant relativement mobiles. Lorsqu'on élève la température de dégazage de la silice, un plus grand nombre de groupes superficiels sont éliminés, libérant ainsi l'accès de nouveaux pores, de dimensions plus étroites et dans lesquels les molécules adsorbées sont donc moins mobiles.

4 - Les différences de mobilité des molécules adsorbées en fonction de la température de dégazage de l'échantillon sont encore plus marquées dans le cas de la silice m que dans le cas de la silice M . On peut supposer que le dégazage de la silice m à 400 °C libère plus de pores de dimensions moléculaires, ce qui expliquerait cette différence. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que le diamètre poreux moyen de la silice m est inférieur à celui de la silice M .

En conclusion, il semble donc bien que l'argon soit adsorbé sur les silices poreuses sous forme de couche mobile. C'est le modèle comportant un degré de liberté de translation qui paraît représenter le phénomène de la façon la plus satisfaisante. Les valeurs des fréquences de vibration ainsi calculées sont en effet tout à fait comparables à celles obtenues lors de l'adsorption de ce gaz sur des corps similaires.

II.4. - MODES DE FIXATION DES MOLECULES D'AZOTE

II.4.1. - Chaleur isostérique d'adsorption de l'azote

Nous avons calculé la chaleur isostérique d'adsorption de l'azote en utilisant la relation de CLAPEYRON, comme dans le cas de l'argon. Les résultats sont consignés dans le tableau V.

II.4.1.1. . Silice M

Les valeurs de la chaleur isostérique d'adsorption sur l'échantillon dégazé à 600 °C sont voisines de celles correspondant à l'adsorption d'argon.

Par contre, pour les faibles taux de recouvrement de la silice dégazée à 400 °C, ces valeurs sont anormalement faibles, et elles augmentent avec la quantité de gaz fixée.

En utilisant la silice dégazée à 200 °C, on observe ce phénomène de façon encore plus sensible : la chaleur isostérique est plus faible, à taux de recouvrement égal, que pour l'échantillon dégazé à 400 °C.

Ainsi, plus l'inversion des isothermes est marquée, (figures 7 à 11), plus les valeurs de la chaleur correspondant aux faibles quantités fixées sont petites.

Tableau V - Chaleur isostérique d'adsorption de l'azote sur silices poreuses en kcal. mole⁻¹.

V. adsorbé cm ³ .g. ⁻¹	Silice M dégazée à 200 °C	Silice M dégazée à 400 °C	Silice M dégazée à 600 °C	Silice m dégazée à 200 °C				Silice m dégazée à 400 °C
	T ₁ = 77 °K	T ₁ = 77°K	T ₁ = 77°K	T ₁ = 77°K	T ₁ = 84°K	T ₁ = 90°K	T ₁ = 95°K	T ₁ = 77°K
	T ₂ = 90°K	T ₂ = 90°K	T ₂ = 90°K	T ₂ = 84°K	T ₂ = 90°K	T ₂ = 95°K	T ₂ = 103°K	T ₂ = 90°K
1	0.45	0.90	2.45	-1.30	3.00	3.70	3.00	0.75
2	0.80	1.50	3.00	-1.20	4.00	3.50	3.30	1.05
3	0.90	1.70	3.30	-1.10	3.80	3.15	3.90	1.25
4	1.10	2.00	3.30	-1.00	3.70	3.05	4.00	2.00
5	1.20	2.10	3.30	-0.90	3.70	3.00	4.00	2.25
6	1.30	2.20		-0.85	3.60	3.00		2.55
7	1.40	2.55		-0.75	3.55	3.20		2.70
8	1.50	2.50		-0.70	3.50	3.25		3.00
9	1.60	2.50		-0.65	3.60	3.40		3.10
10	1.75	2.60		-0.60	3.65			3.20
11	1.85			-0.50	3.60			3.30
12	1.95			-0.40	3.60			3.30
13	2.05				3.70			3.30
14	2.10				3.70			3.30
15	2.20				3.50			3.25
16	2.25							3.25
17	2.35							3.20
18	2.40							3.30
19	2.45							3.25
20	2.55							3.25

II.4.1.2. . Silice m

Avec l'échantillon dégazé à 400 °C. les résultats sont semblables à ceux obtenus avec la silice M dans les mêmes conditions.

Avec l'échantillon dégazé à 200 °C. et pour des températures d'adsorption supérieures ou égales à 84 °K. c'est à dire lorsque les isothermes ont les positions re-

latives habituelles les unes par rapport aux autres, les valeurs obtenues, bien que légèrement croissantes avec la quantité adsorbée, sont du même ordre de grandeur que celles observées lors de l'adsorption d'argon.

Par contre, si on essaie de calculer la chaleur isostérique d'adsorption entre 77 et 84 °K, on trouve des valeurs négatives.

Ces résultats confirment les observations que l'on a pu faire dans les autres cas où l'isotherme tracée à 77 °K était située au dessous de celles tracées à des températures supérieures : quand ce phénomène a lieu, l'équation de CLAPEYRON ne peut rendre compte du dégagement de chaleur produit : et ce calcul conduit à des valeurs d'autant plus erronées que l'inversion des isothermes est plus marquée.

Cette disposition ne correspond donc sûrement pas à un équilibre réversible, condition nécessaire à la validité de l'équation de CLAPEYRON.

II.4.2. - Confrontation avec des modèles théoriques

Comme dans le cas de l'argon, nous considérons que nous pouvons négliger les interactions entre molécules adsorbées, étant donnés les faibles taux de recouvrement de la surface. Nous sommes donc amenés à examiner les mêmes modèles d'adsorption.

II.4.2.1. . adsorption localisée.

Nous avons essayé de vérifier la validité de l'équation de LANGMUIR, en calculant la valeur de la constante correspondante, soit :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\Theta}{1-\Theta}$$

comme nous l'avions fait lors de l'étude de l'adsorption d'argon.

Les résultats sont portés dans le tableau VI.

Tableau VI - Adsorption d'azote sur silices poreuses "Constantes" de LANGMUIR.

Vads. $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Silice M dég. à 200 °C		Silice M dég. à 400 °C		Silice M dég. à 600 °C		Silice m dégazée à 200 °C					Silice m dég. à 400 °C	
	77 °K	90 °K	77 °K	90 °K	77 °K	90 °K	77 °K	84 °K	90 °K	95 °K	103 °K	77 °K	90 °K
1	17,94	8,60	19,73	13,31	36,26	4,16	46,39	178,06	37,99	12,72	3,59	161,71	82,13
2	15,77	6,02	19,15	7,01	35,29	3,19	43,52	127,72	30,25	11,16	3,54	212,04	82,08
3	14,33	4,59	19,22	4,34	26,29	2,36	44,08	123,31	26,79	10,69	2,45	195,70	62,13
4	12,61	3,45	16,60	2,91	18,80	1,75	45,13	115,71	24,04	9,99	2,02	185,89	29,58
5	11,50	2,44	13,81	2,23	12,82	1,13	46,04	106,26	21,31	8,98	2,73	182,89	23,66
6	10,67	1,87	12,29	1,76			45,10	99,67	18,30	7,96		193,89	19,21
7	9,73	1,50	11,10	1,45			45,95	94,64	17,06	6,82		193,29	16,28
8	9,16	1,23	10,26	1,20			45,95	89,60	15,35	6,02		204,88	13,67
9	8,51	1,03	9,52	1,03			44,96	83,75	14,01	5,29		200,77	11,82
10	8,10	0,85	8,93	0,93			43,95	78,35	12,68			185,82	10,29

Il est remarquable que seule, l'isotherme tracée à 77 °K sur l'échantillon de silice m dégazée à 200 °C soit en accord avec le modèle : la valeur de $1/k$ obtenue dans ces conditions ne dépend pratiquement pas de la quantité d'azote fixée. Or cette courbe est celle qui présente de la façon la plus caractéristique le phénomène observé : elle est située nettement en dessous de celles tracées à des températures plus élevées, et il est impossible de l'utiliser pour calculer la chaleur isostérique d'adsorption à l'aide de la relation de CLAPEYRON.

Dans tous les autres cas, les valeurs de $1/k$ dépendent du taux de recouvrement, comme nous l'avons déjà constaté en étudiant l'adsorption de l'argon. Cependant, elles varient peu pour les premières quantités d'azote adsorbées à 77 °K sur les deux silices étudiées, lorsqu'elles sont dégazées à 200 °C et 400 °C.

Ainsi la forme inhabituelle des isothermes d'adsorption de l'azote semble correspondre à celle d'une isotherme de LANGMUIR, et plus le phénomène est sensible, meilleur est l'accord avec ce modèle d'adsorption localisée.

II.4.2.2. . . adsorption en couche mobile.

Comme nous l'avons souligné précédemment, les valeurs anormalement faibles de la chaleur isostérique d'adsorption que nous obtenons dans le cas où la disposition des isothermes en fonction de la température est inversée traduisent l'impossibilité de décrire le phénomène à l'aide de l'équation de CLAPEYRON. Il est donc illusoire de déterminer à partir de celle-ci la variation d'entropie des molécules d'azote au cours de l'adsorption.

Nous avons donc seulement calculé la variation d'entropie expérimentale à partir de la chaleur isostérique d'adsorption lorsque les valeurs de celle-ci étaient du même ordre de grandeur que celles obtenues pour l'argon. Nous avons alors comparé $[a\overline{S}_{21} \cdot (-\Delta S_e)]$ $[a\overline{S}_{11} \cdot (-\Delta S_e)]$ respectivement à gS_{tr}^0 , l'entropie de translation de l'azote à la température T de l'expérience, et à la pression atmosphérique.

Nous admettons que l'entropie de rotation et l'entropie interne des molécules d'azote ne sont pas modifiées au cours de l'adsorption. Nous obtenons alors, par différence entre gS_{tr}^0 et $[a\overline{S}_{1T} + (-\Delta S_e)]$ ou $[a\overline{S}_{2T} + (-\Delta S_e)]$ la valeur de l'entropie différentielle thermique molaire de vibration de l'azote adsorbé, correspondant à un ou deux degrés de liberté de vibration selon que la molécule a perdu deux ou un degré de liberté de translation. Lorsque cette valeur est à peu près indépendante de la quantité adsorbée, on peut en déduire la fréquence de vibration de la molécule, comme dans le cas de l'argon.

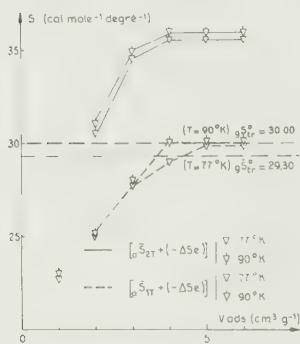


fig. 18

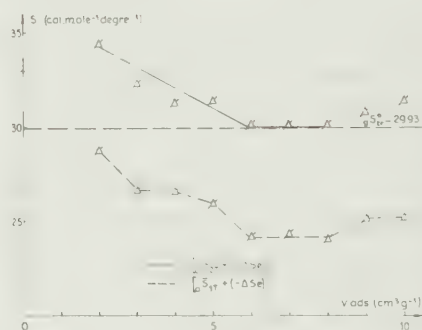


fig. 19

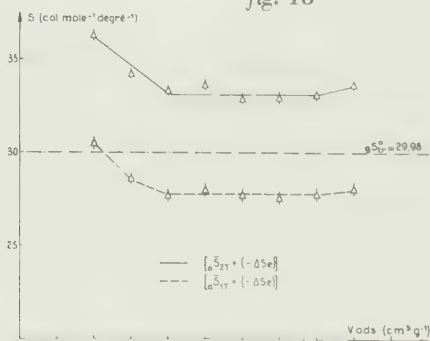


fig. 20

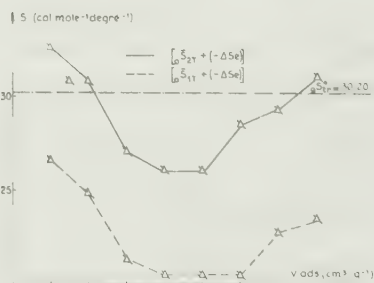


fig. 21

- Fig. 18 Entropie d'adsorption de l'azote à 90 °K sur silice M dégazée à 600 °C
- Entropie d'adsorption de l'azote à 84 °K (fig. 19), 90 °K (fig. 20) et 95 °K (fig. 21) sur silice m dégazée à 200 °C

Les résultats sont portés sur les figures 18, 19, 20 et 21, et dans le tableau VII. Nous observons que le modèle en couche mobile à un degré de liberté de

translation paraît donner une bonne représentation du phénomène. Les valeurs des fréquences de vibration sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour l'argon.

Tableau VII - Valeurs moyennes de l'entropie thermique de l'azote adsorbé sur silices poreuses. Fréquences de vibration correspondantes. (Modèle à un degré de liberté de translation).

	Silice M dégazée à 600 °C	Silice m dégazée à 200 °C		
	90 °K	84 °K	90 °K	95 °K
$\overline{S_{th}}$ Calories-mole ⁻¹ , dég. ⁻¹	1,4	4,06	2,20	6,45
$\nu \cdot 10^{-12} \text{sec.}^{-1}$	4.41	1.83	3.34	1.10

II.5. - CONCLUSIONS

En résumé, à basse pression l'azote est adsorbé en plus grande quantité que l'argon sur des échantillons de silice pris dans les mêmes conditions.

Le modèle d'adsorption en couche mobile paraît le plus satisfaisant d'une part lorsque la température de dégazage des échantillons est élevée, c'est-à-dire lorsque la porosité de la silice est rendue accessible par le départ de nombreux groupes superficiels, et d'autre part lorsque la température de l'adsorption est plus élevée, c'est-à-dire lorsque la mobilité des molécules d'azote est plus grande.

Par contre, à très basse température (77 °K) on observe un phénomène différent, ne répondant pas aux conditions d'application de l'équation de CLAPEYRON, et les isothermes tracées dans ce cas sont en accord plus satisfaisant avec un modèle d'adsorption par "site".

L'hypothèse la plus naturelle pour expliquer ce dernier phénomène est la difficulté de l'azote à diffuser dans les pores de dimensions moléculaires.

En effet :

- 1 - On l'observe lorsque les conditions de diffusion des molécules sont le moins favorables (température expérimentale très basse, surface peu dégazée, donc encombrée par de nombreux groupes superficiels).
- 2 - Une diffusion gênée des molécules peut retarder l'équilibre d'adsorption, malgré l'apparente stabilité de la pression observée après l'envoi de chaque incrément de gaz. Ceci expliquerait l'invalidité de l'équation de CLAPEYRON.
- 3 - L'adsorption par sites pourrait alors correspondre à un piégeage des molécules d'azote dans les pores qu'elles ont réussi à pénétrer. Une réaction chimique de ces molécules avec une impureté contenue dans la silice est en effet difficile à concevoir à la température de l'expérience.
- 4 - Enfin, l'azote étant adsorbé en beaucoup plus grande quantité que l'argon, dans le domaine de pression étudié, pénètre donc probablement dans les pores de plus faibles dimensions. Ceux-ci seraient alors le siège du phénomène observé.

On peut alors se demander pourquoi l'azote, dont les dimensions moléculaires sont voisines de celles de l'argon, a un plus grand pouvoir de pénétration.

Une différence essentielle entre les molécules de ces deux éléments est due au moment quadrupolaire important de l'azote (1,29.10²⁶ u.e.s.) alors que celui de la molécule d'argon est nul.

Cette propriété se traduit probablement par des forces d'attraction superficielles beaucoup plus grandes dans le cas de l'azote que dans celui de l'argon, et serait suffisante pour expliquer les observations que nous avons effectuées.

Il est cependant difficile de donner un appui quantitatif à cette interprétation. En effet, la surface de la silice est très mal connue, tant en ce qui concerne la nature des groupes superficiels que la répartition des diamètres poreux de dimensions moléculaires. Tout essai de calcul serait donc voué à l'échec à cause de l'imprécision des hypothèses de départ. C'est ce qui nous a incité à continuer nos expériences en utilisant d'autres solides poreux ayant des pores de dimensions voisines de ceux des silices mais d'une texture régulière, afin de pouvoir évaluer avec plus d'exactitude la nature et la valeur des forces d'interaction entre adsorbat et adsorbant. Nous avons choisi les tamis moléculaires.

CHAPITRE III.

PROPRIETES ADSORBANTES DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

III.1. - DESCRIPTION DES DIFFERENTS TYPES DE ZEOLITHES

Nous avons poursuivi ce travail avec quatre zéolithes fabriquées par la compagnie "UNION CARBIDE", et appelées respectivement 4A, 5A, 10X et 13X.

III.1.1. - Composition chimique - préparation.

Ce sont des aluminosilicates de structure réticulaire comportant des cavités occupées par des ions et des molécules d'eau ayant une grande liberté de mouvements : il s'en suit une possibilité d'échanges ioniques et de déshydratation réversible.

Les échantillons sont dégazés pendant 12 heures à 330 °C sous une pression de 10^{-5} Torr. La formule chimique de la maille élémentaire des cristaux ainsi traités, et la masse moléculaire correspondante sont indiquées dans le tableau VIII.

Ces tamis sont cristallisés sous leur forme sodée à partir de gels aluminosiliciques que l'on prépare en mélangeant à chaud des solutions aqueuses d'aluminate et de silicate de sodium en présence d'un excès de soude. Les formes calciques de tamis sont obtenues par échange ionique à partir des premiers.

Tableau VIII - Composition chimique des tamis étudiés

Type de tamis	Formule	Masse moléculaire (en g.)	Bibliographie
4 A	$\text{Na}_{12} (\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}$	1704	(21,22)
5 A	$\text{Ca}_4\text{Na}_4 (\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}$	1654	(21,22)
10 X	$\text{Na}_2\text{Ca}_{42} (\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}$	13.160	(23)
13 X	$\text{Na}_{86} (\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}$	13.412	(23.)

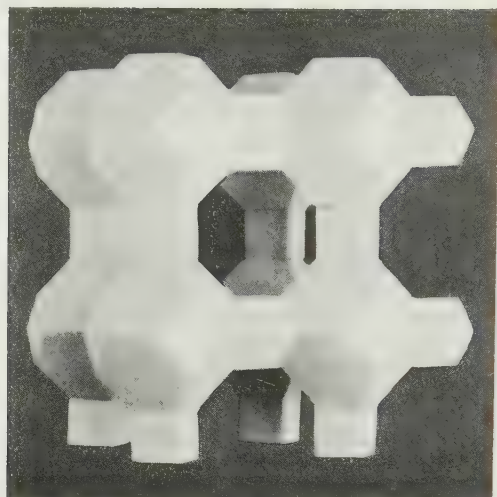
Comme les modes de préparation des tamis de types A et X sont similaires, chacun d'eux contient une petite quantité de l'autre. Nous avons effectué des expériences de diffraction des rayons X sur les poudres de deux échantillons. Les clichés DEBYE-SCHERRER ainsi obtenus nous ont permis de retrouver les distances inter-réticulaires données par la littérature (22,24), mais nous n'avons pas observé la superposition de raies correspondant à ces deux structures sur un même cliché. Une étude systématique de mélanges de ces deux poudres a montré qu'il fallait qu'un échantillon contienne au moins 5 % de l'autre pour qu'on puisse observer les raies correspondant aux deux structures sur un même cliché.

III.1.2. - Structure cristalline.

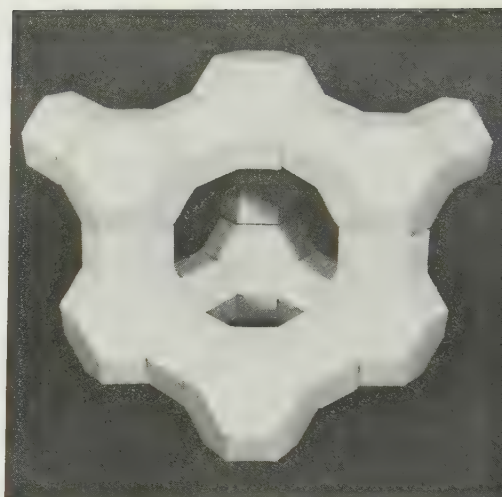
La première analyse structurale d'une zéolithe de type A a été publiée en 1956 (22) - Les études se sont ensuite multipliées, abordant les problèmes des zéolithes de type X, et d'autres tamis naturels et synthétiques. (10, 11, 24 à 33).

III.1.2.1. . . . réseau aluminosilicique.

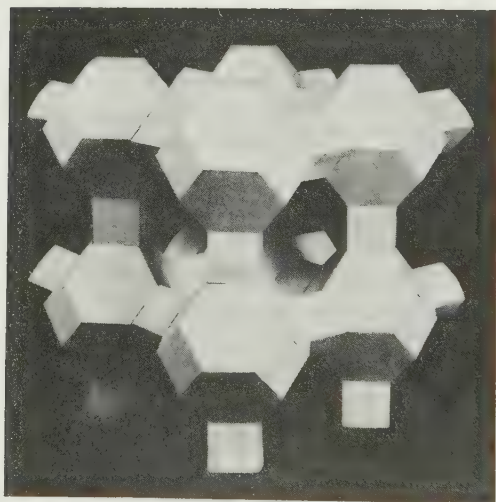
Les éléments de base de la charpente anionique sont des tétraèdres, SiO_4 et AlO_4 . Ces tétraèdres sont assemblés de façon à former des octaèdres tronqués. Les structures des tamis étudiés consistent en des arrangements tridimensionnels simples et réguliers de ces polyèdres (comme on peut le voir sur la figure 22). Dans cette



1



3



2



4

Fig. 22 Structure cristalline des zéolithes. Représentation d'une cavité de zéolithe de type A (1, 2), et d'une cavité de zéolithe de type X (3,4)

représentation, les atomes d'aluminium et de silicium occupent les sommets, tandis que les oxygènes sont voisins des arêtes et situés sur les médiatrices de celles-ci.

La structure des zéolithes de type A est obtenue en joignant les faces carrées des octaèdres tronqués, de façon à construire un arrangement cubique, ce qui produit des cavités internes approximativement sphériques, ou "cages α " de 11 Å de diamètre, accessibles par 6 ouvertures circulaires de diamètre 4,2 Å. Les octaèdres tronqués eux-mêmes entourent une deuxième série de cavités de 6,6 Å de diamètre intérieur, les "cages β ", reliées aux cages α par des ouvertures de diamètre 2,2 Å.

La structure des zéolithes de type X correspond à un arrangement tétraédral de ces mêmes cubo-octaèdres : ces polyèdres sont alors reliés entre eux par des prismes hexagonaux, et leurs centres occupent les mêmes positions relatives que les atomes de carbone dans le diamant. La maille élémentaire du réseau contient huit grandes cavités ainsi constituées, appelées "Super-cages". Celles-ci ont un diamètre interne d'environ 13 Å et sont reliées entre elles par des ouvertures de 8 à 9 Å de diamètre. D'autre part, on retrouve les "cages β " déjà mentionnées lors de la description des zéolithes de type A, puisque l'unité de base du cristal est la même.

III.1.2.2. . position des cations.

Le remplacement d'un ion Si^{4+} par un ion Al^{3+} dans un tétraèdre de base du réseau nécessite l'apport simultané d'un cation pour maintenir la neutralité électrique de l'ensemble.

La maille élémentaire de la zéolithe du type NaA comporte 12 tétraèdres AlO_4 , et 12 tétraèdres SiO_4 donc 12 cations monovalents.

Une analyse du tamis sous sa forme hydratée permet de situer 8 ions sodium au centre des faces hexagonales des octaèdres tronqués (sites 1) et 4 en des po-

sitions adjacentes aux anneaux à huit oxygènes, probablement au centre de leur sphère de coordination de molécules d'eau (sites II). Quand le solide est déshydraté, les cations doivent être localisés près des parois, l'analyse structurale ayant conduit à des valeurs anormalement faibles des distances Na-O (22). L'échange des ions sodium par des ions calcium produit des effets inattendus, et on connaît mal la position de ces derniers.

Il y a trois types de positions possibles pour les cations des zéolithes de type X :

- les sites de type I correspondent aux centres des prismes hexagonaux.

Il y en a 16 par maille élémentaire

- les sites de type II occupent les centres des faces hexagonales des cubooctaèdres laissées libres. Il y en a 32 par maille élémentaire.
- les sites de type III sont sur les parois des canaux, au nombre de 48 par maille.

Les cations d'une maille élémentaire sont répartis de la façon suivante :

Sites	I	II	III
NaX	16	32	38
CaX	16	27	

Ces positions restent cependant mal définies, et certaines contradictions apparentes ne sont pas encore expliquées. En particulier, il est remarquable que dans le cas des zéolithes de type A, le tamis 4A, correspondant à la forme sodée, se comporte vis à vis de l'adsorption comme s'il avait des ouvertures de cavité plus étroites que celles du tamis 5A, au calcium tandis que dans le cas des tamis de type X, on observe le phénomène inverse : c'est la forme sodée qui est la plus accessible aux gaz adsorbés.

Il semble donc que l'accessibilité à la porosité dépende peu des dimensions respectives de ces deux cations, mais plutôt des distributions de charges électrostatiques qui leur sont associées.

III.2. - REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS

C'est le baron CRONSTEDT, minéralogiste suédois, qui découvre les zéolithes en 1756. Entre 1930 et 1948, une trentaine d'articles paraissent sur ce sujet. les groupes de travail les plus actifs étant ceux de SAMESHINA au Japon, et BARRER en Angleterre. BARRER en particulier montre les possibilités d'utilisation des zéolithes comme filtres moléculaires (36, 37, 38, 39). Ces résultats conduisent à des travaux aux U.S.A. qui prennent un grand essor avec la production à l'échelle industrielle d'une gamme de tamis synthétiques LINDE (22) en 1956. Les recherches de M.M. DUBININ (46) G.T. KERR et G.T. KOKOTAILO (41, 42) BARRER (43, 44, 47) et BRECK (25) fournissent d'autres zéolithes de synthèse, ayant des propriétés nouvelles.

Les travaux se multiplient alors dans différentes directions, afin d'aborder les nombreux problèmes posés par les zéolithes. Nous limiterons cet exposé à une revue des articles concernant l'adsorption d'azote, d'oxygène et d'argon sur les zéolithes synthétiques.

BRECK, EVERSOLE, MILTON, REED et THOMAS (22,34) montrent la sélectivité des tamis 4A pour l'oxygène par rapport à l'azote et à l'argon à -196 °C. Ils attribuent ce phénomène à la différence entre les diamètres cinétiques des molécules et aux difficultés de diffusion des molécules d'azote et d'argon dans les cavités de la zéolithe. Ils indiquent qu'un équilibre vrai d'adsorption ne peut être atteint qu'à -100 °C pour l'azote et -150 °C pour l'argon. Par ailleurs, ils tracent les isothermes d'adsorption de l'azote et de l'argon à -78 °C et montrent que ces zéolithes ont une affinité beaucoup plus grande pour l'azote que pour l'argon. Cet effet est lié, d'après eux aux interactions électrostatiques entre le champ dans les cavités et le moment quadrupolaire de la molécule d'azote.

Ces résultats sont confirmés par ceux de BARRER (45). Les isothermes d'adsorption de l'oxygène, de l'azote et de l'argon sur les zéolithes du type X à 273 °K, 194,5 °K et 90 °K font apparaître une très grande sélectivité pour l'azote, aux faibles taux de remplissage à 273 °K et 194,5 °K alors que les quantités adsorbées à saturation

sont voisines pour les trois gaz. Ce phénomène n'est pas observé à 90 °K, mais l'auteur fait remarquer que même pour les plus basses pressions qu'il étudie ($P > 1$ torr) les zéolithes sont presque saturées à cette température.

La même observation est faite lors de l'adsorption d'azote et d'argon à 173 et 273 °K pour des taux de recouvrement compris entre 0,3 et 0,5 sur des faujasites 13X soumises à des échanges cationiques. D'autre part, la chaleur d'adsorption de l'argon est indépendante du taux de remplissage tandis que celle de l'azote, plus élevée, décroît lorsque la quantité adsorbée augmente. Comme BRECK, BARRER explique cette particularité de l'azote par l'existence du moment quadrupolaire de la molécule. Un calcul de l'énergie d'interaction du quadrupole avec le champ électrique présent dans les cavités de zéolithes conduit à une chaleur d'adsorption supplémentaire d'environ 1,5 Kcal/mole.

KISELEV (48,49) trouve également que la chaleur d'adsorption de l'azote sur zéolithes NaX et NaA est plus importante que celle de l'argon et impute aussi cette différence aux configurations électrostatiques respectives de ces deux éléments.

Le domaine des pressions d'équilibre inférieures à 1 torr reste cependant mal connu.

CHAPITRE IV.

ADSORPTION D'OXYGENE ET D'ARGON SUR ZEOLITHES SYNTHETIQUES

IV.1. - ESSAIS PRELIMINAIRES

Les zéolithes étudiées sont commercialisées sous forme de poudre ou de granulés. Dans le premier cas le produit est pur. Dans le second il comporte 20 % de liant inerte, ce qui introduit une porosité secondaire correspondant aux interstices entre les cristaux et le liant. Cette deuxième porosité a été étudiée par M. M. DUBININ (29) qui considère que son effet est pratiquement négligeable sur l'adsorption, étant donnée la faible fraction de surface interne qu'elle représente (environ 10 m^2 pour une surface totale de 800 m^2). Nous avons préféré utiliser pour nos essais la forme agglomérée, beaucoup plus facile à manipuler. Nous avons vérifié que le type de présentation n'avait pas d'influence sur le tracé des isothermes, même à faible taux de remplissage. A titre d'exemple, nous avons porté sur la figure 23 les isothermes d'adsorption de l'oxygène sur tamis 10X à 77°K et 90°K . Nous pouvons constater que, quelle que soit la forme de l'échantillon, les tracés coïncident pour un poids égal de zéolithe.

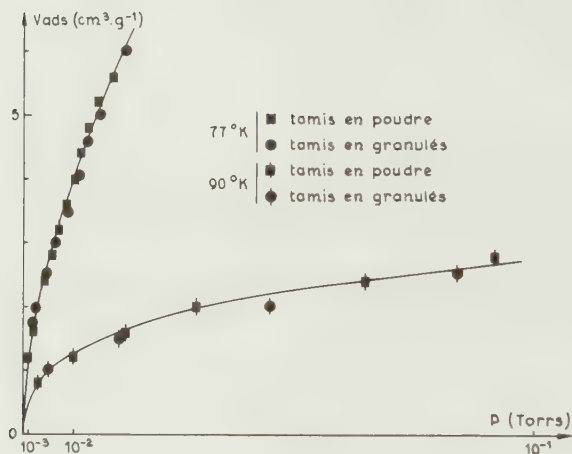


Fig. 23 Adsorption d'oxygène sur zéolithe 10 X en poudre et en granulés

IV.2. - TRACE DES ISOTHERMES

Nous avons tracé les isothermes d'adsorption de l'oxygène et de l'argon respectivement sur des zéolithes 5A, 10X et 13X à 77,90 et 103 °K, et dans un domaine de pressions s'étendant de 10⁻⁴ torr jusqu'à une atmosphère environ, ou jusqu'à la pression de vapeur saturante P_s du gaz considéré, quand celle-ci était inférieure à une atmosphère.

Sur le tamis 4A, nous n'avons pu réaliser dans ces conditions que des adsorptions d'oxygène puisque l'argon ne pénètre pas dans les cavités de ce solide aux températures considérées (11,23).

Nous avons choisi un mode représentation des isothermes basé sur la théorie de POLANYI, DUBININ et KAGANER.

— POLANYI admet que le potentiel d'adsorption est égal au travail de compression des molécules depuis la phase gazeuse jusqu'à la phase adsorbée, soit, en supposant que le gaz est parfait et que le liquide de la phase adsorbée est incompressible,

$$\epsilon = \int_{P_s}^P V dP$$

P étant la pression d'équilibre

P_s la pression de vapeur saturante à la température considérée

$$\epsilon = - \int_{P_s}^P RT \frac{dP}{P} = RT \log \frac{P_s}{P} \quad (1)$$

Comme les forces qui attirent les molécules vers la surface adsorbante diminuent lorsque la distance augmente, il existe au voisinage de la surface un gradient du potentiel d'adsorption. A chaque valeur du potentiel, on peut associer une surface équipotentielle. Entre cette dernière et le solide se trouve adsorbé un volume V. Si on admet que ϵ est indépendant de T, il en est de même pour V. On peut tracer la courbe $V = f(\epsilon)$ qui est une caractéristique du système.

— DUBININ et KAGANER perfectionnent cette théorie en montrant que toutes les courbes obtenues en adsorbant différents gaz sur un même corps peuvent se réduire à

une seule, soit :

$$V = f\left(\frac{\epsilon}{\beta}\right)$$

où

$$\beta = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

ϵ_0 étant le potentiel correspondant à une vapeur de référence.

β dépend de la nature du gaz.

— De plus, DUBININ et KAGANER supposent une distribution de GAUSS du potentiel d'adsorption au voisinage de la surface, soit :

$$V = V_s e^{-k \left(\frac{\epsilon}{\beta}\right)^2}$$

où V_s est le volume adsorbé à saturation

k caractérise l'adsorbant.

soit, d'après la relation (1) :

$$\log_{10} V = \log_{10} V_s - D \left(\log_{10} \frac{P}{P_s} \right)^2$$

$$D = \frac{k}{\beta^2} 2,303 R^2 T^2$$

Ainsi, lorsque les propriétés d'adsorption correspondent à cette équation, en portant $\log V$ en fonction de $(\log P/P_s)^2$ on obtient une droite dont la pente est une caractéristique des forces d'adsorption.

Nous avons donc tracé les courbes représentant $\log V$ en fonction de $(\log P/P_s)^2$. Les résultats sont portés sur les figures (24 à 30). Nous observons dans tous les cas des segments de droite séparés par une cassure plus ou moins nette. Il y aurait donc plusieurs modes de fixation des molécules, chacun d'eux correspondant à un segment de droite. C'est l'observation la plus importante car elle est vérifiée quels que soient le gaz et l'échantillon considérés.

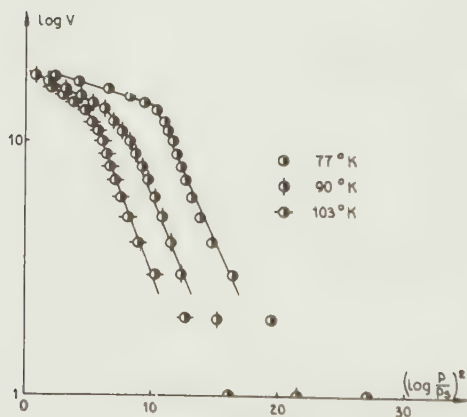


fig. 24

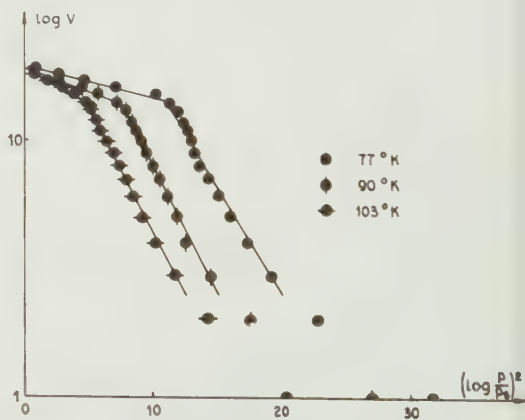


fig. 25

• Adsorption d'argon (fig. 24) et d'oxygène (fig. 25) sur zéolithe 10 X

Examinons cependant de façon plus détaillée d'une part l'influence de la nature du gaz, et d'autre part celle du tamis.

IV.2.1. . influence de la nature du gaz

On observe une plus grande affinité pour l'oxygène à faible taux de recouvrement, ce qui se traduit par une plus faible pression d'équilibre pour les premières quantités adsorbées. Lorsque celles-ci augmentent, les courbes correspondant aux deux gaz tendent à se rejoindre et les volumes respectifs adsorbés au voisinage de la saturation sont du même ordre de grandeur pour un type de tamis donné.

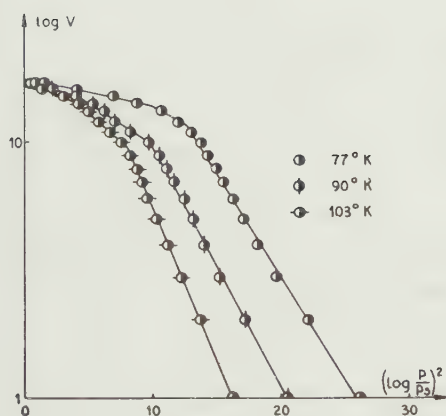


fig. 26

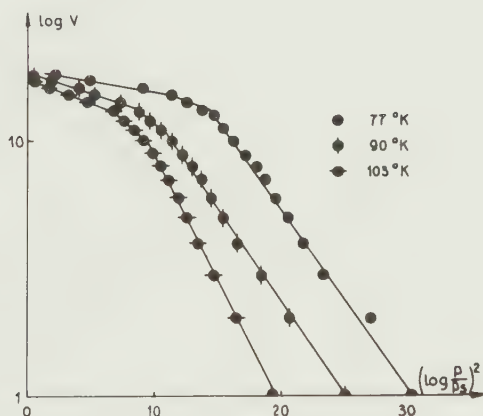


fig. 27

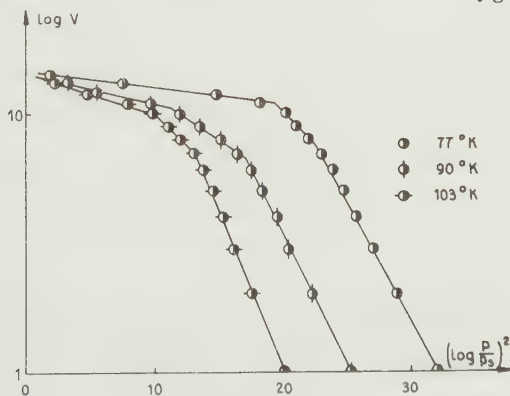


fig. 28

- . Adsorption d'argon (fig. 26) et d'oxygène (fig. 27) sur zéolithe 13 X
- . Adsorption d'argon sur zéolithe 5 A (fig. 28)

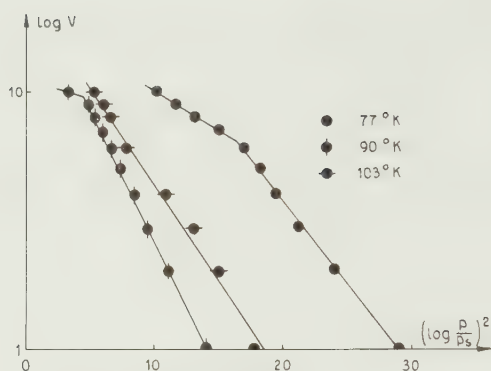


fig. 30

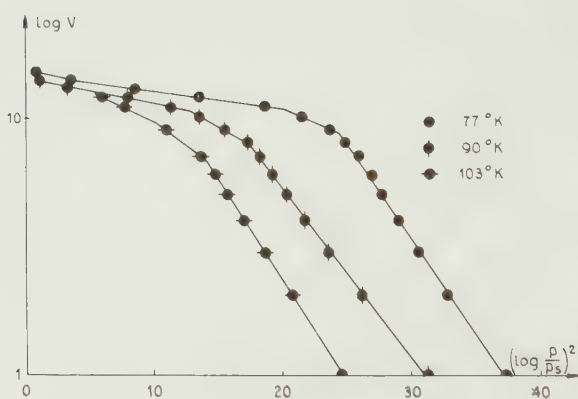


fig. 29

. Adsorption d'oxygène sur zéolithe 5 A (fig. 29) et 4 A (fig. 30)

Cette différence de comportement est probablement liée aux propriétés électrostatiques spécifiques des molécules d'oxygène et d'argon.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons étudié l'influence de la nature du tamis.

IV.2.2. . influence de la nature du tamis

Afin de pouvoir comparer les affinités respectives des différents échantillons pour l'argon et l'oxygène, nous avons porté dans le tableau IX les valeurs des pressions d'équilibre mesurées lorsque 10 cm^3 de gaz sont adsorbés sur un gramme de tamis.

Limitons nous en premier lieu à la comparaison entre les tamis de type X. Les pressions d'équilibre respectives de l'oxygène et de l'argon observées lors de l'adsorption sur zéolithe CaX (10X) sont inférieures à celles correspondant à la zéolithe NaX (13X) dans les mêmes conditions expérimentales.

Ceci confirme l'hypothèse attribuant aux forces d'interaction entre la surface et le gaz les différences entre les propriétés d'adsorption respectives de l'oxygène et de l'argon. Mais cette fois, c'est la nature du champ superficiel qui varie. En effet, la charpente anionique du tamis 10X étant neutralisée par des cations divalents Ca^{++} , la surface est plus hétéropolaire que celle des tamis 13X qui comporte des cations Na^+ . On peut donc expliquer la plus grande affinité du tamis 10X pour les gaz étudiés par l'influence du champ superficiel.

Les résultats obtenus avec le tamis 5A mettent encore en évidence le rôle de la surface adsorbante. En effet, les valeurs des pressions d'équilibre observées lors de l'adsorption de 10 cm^3 de gaz sont inférieures à celles correspondant au tamis 10X. Or les cations de ces deux tamis sont les mêmes, mais leurs structures réticulaires sont différentes. Nous avons vu que la zéolithe 5A a un diamètre poreux très inférieur à celui de la zéolithe 10X. On peut supposer que la diminution du diamètre poreux s'accompagne d'une augmentation du pouvoir d'attraction du fait de la superposition des champs superficiels.

En conclusion, l'examen des isothermes d'adsorption de l'oxygène et de l'argon sur les tamis moléculaires laisse prévoir plusieurs modes d'adsorption successifs.

Tableau IX - Pressions d'équilibre exprimées en torr correspondant à 10 cm^3 de gaz adsorbé par gramme d'échantillon.

Nature du gaz	10 X			13 X			4 A			5 A		
	77.°K	90.°K	103.°K	77.°K	90.°K	103.°K	77.°K	90.°K	103.°K	77.°K	90.°K	103.°K
O ₂	$3,78.10^{-4}$	$4,88.10^{-3}$	$7,90.10^{-2}$	$4,92.10^{-4}$	$7,37.10^{-3}$	10^{-1}	$6,51.10^{-4}$	$1,34.10^{-2}$	$1,63.10^{-1}$	$1,23.10^{-4}$	$1,51.10^{-3}$	$2,86.10^{-2}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A	$1,24.10^{-3}$	$2,40.10^{-2}$	$3,37.10^{-1}$	$1,51.10^{-3}$	$3,11.10^{-2}$	$3,01.10^{-1}$	—	—	—	$4,41.10^{-4}$	$9,45.10^{-3}$	$1,05.10^{-1}$

On observe une variation importante de la pression d'équilibre en fonction de la nature du gaz d'une part, et de celle du solide d'autre part, pour un même volume adsorbé. Ce phénomène est plus marqué à faible taux de recouvrement, et il semble que l'on puisse l'attribuer aux différences entre les forces d'interaction entre le gaz et le solide. Comme on doit s'y attendre, l'importance de celles-ci serait prépondérante pour les premières quantités adsorbées.

IV.3. - CHALEUR ISOSTERIQUE D'ADSORPTION

Comme dans le cas des silices, nous avons calculé la chaleur isostérique d'adsorption à l'aide de la formule de CLAPEYRON d'une part entre 77 et 90 °K, et d'autre part entre 90 et 103 °K. Sur les figures (31 à 37) nous avons porté les valeurs obtenues en fonction du volume adsorbé.

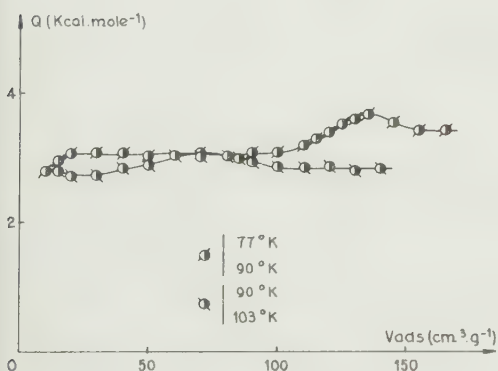


fig. 31

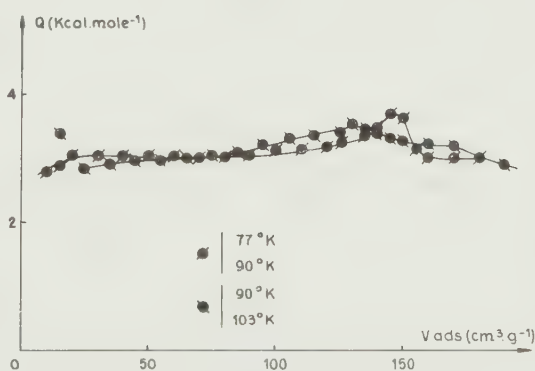


fig. 32

Chaleur isostérique d'adsorption de l'argon (fig. 31) et de l'oxygène (fig. 32) sur zéolithe 10 X

L'examen de ces courbes permet de distinguer plusieurs parties sur chacune d'elles : sur les tamis 5A, 10X et 13X, pour les faibles taux de recouvrement, la chaleur isostérique est d'abord indépendante de la quantité d'argon ou d'oxygène adsorbée d'une part, et de la température d'autre part.

Ensuite elle croît jusqu'à une valeur maximale d'autant plus élevée que la température est plus basse ; c'est ainsi que dans le cas du tamis 13X les courbes obtenues à partir des isothermes tracées à 90 et 103 °K ne présentent pratiquement plus de maximum.

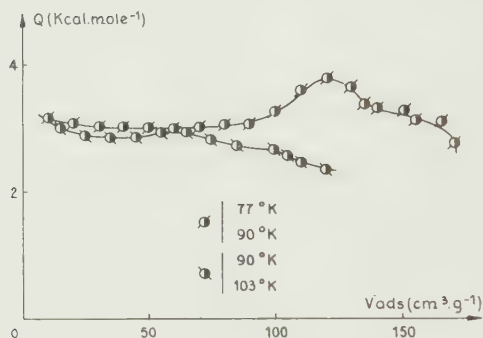


fig. 33

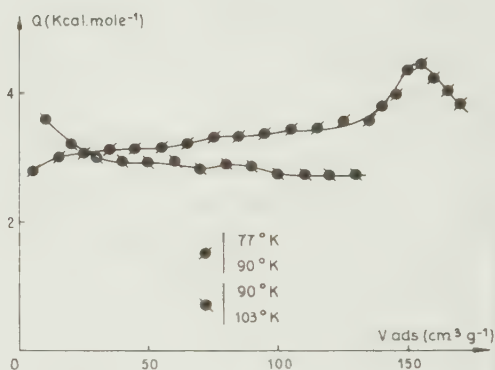


fig. 34

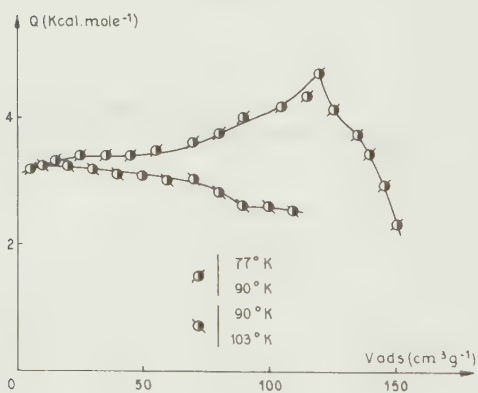


fig. 35

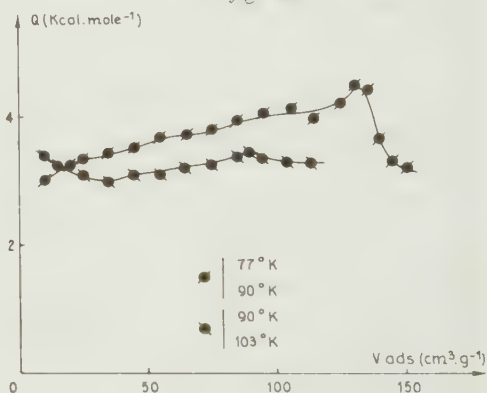


fig. 36

- Chaleur isostérique d'adsorption de l'argon (fig. 33) et de l'oxygène (fig. 34) sur zéolithe 13 X
- Chaleur isostérique d'adsorption de l'argon (fig. 35) et de l'oxygène (fig. 36) sur zéolithe 5 A

Enfin, pour des taux de recouvrement élevés, la chaleur d'adsorption décroît à nouveau et tend vers la chaleur de liquéfaction du gaz considéré.

L'adsorption d'oxygène sur le tamis 4A se présente de façon un peu différente (fig.37). En effet, la courbe représentant la variation de la chaleur d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée à basse température (entre 77 et 90 °K) décroît lorsque la quantité de gaz adsorbé augmente. A température plus élevée (entre 90 et 103 °K) on retrouve un maximum semblable à ceux obtenus avec les autres tamis.

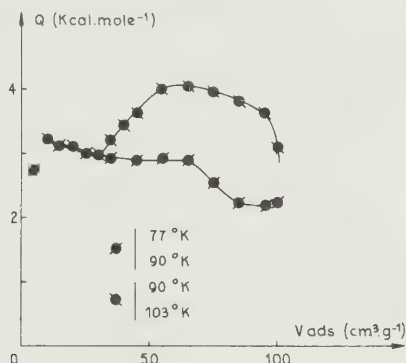


Fig. 37 Chaleur isostérique d'adsorption de l'oxygène sur zéolithe 4 A

Dans tous les cas étudiés, le début de la partie croissante sur la courbe représentant la chaleur isostérique d'adsorption se produit sensiblement pour le volume adsorbé au moment où l'on observe la première cassure sur les courbes de POLANYI.

Le premier segment de droite correspondrait donc bien à un premier mode d'adsorption, intervenant pour les faibles taux de recouvrement, et qui se traduirait par une chaleur isostérique d'adsorption indépendante de la température et de la quantité adsorbée. Ces résultats, en accord avec les observations faites lors de l'examen des isothermes d'adsorption, caractériseraient une adsorption localisée, où les interactions adsorbat-adsorbat seraient négligeables devant celles du gaz avec la surface adsorbante.

Le deuxième segment de droite de la courbe de POLANYI correspondrait alors à un second mode d'adsorption au cours duquel interviendraient les interactions entre molécules adsorbées. Dans ce cas, la chaleur isostérique d'adsorption augmenterait en fonction de la quantité adsorbée, ce qui est plausible, puisque les interactions entre molécules adsorbées augmentent avec leur nombre.

Lorsque la température de l'adsorption s'élève, l'agitation thermique des molécules augmente et la capacité d'adsorption diminue. Il paraît donc logique que le passage par un maximum de la courbe de chaleur soit moins marqué à température plus élevée. Nous avons observé le phénomène inverse dans le cas de l'oxygène adsorbé sur tamis 4A. Mais les conditions expérimentales sont alors bien particulières : en effet, les temps d'équilibre de l'adsorption sur tamis 4A sont très longs comparés à ceux de l'adsorption sur tamis 5A, 10X et 13X : alors que sur ces derniers, la pression se stabilise au bout de cinq à six heures au plus après chaque envoi de gaz, lorsque l'on étudie le tamis 4A, il faut attendre 48 à 72 heures pour chaque mesure à 103 °K, et jusqu'à 12 jours à 77 °K.

On peut donc penser qu'à basse température, dans le domaine de recouvrement correspondant au maximum de la courbe de chaleur, dans nos conditions expérimentales, il n'y a pas assez de molécules dans les cavités pour qu'elles interagissent de façon non négligeable et que l'on puisse observer une croissance de la valeur de la chaleur d'adsorption avec le volume adsorbé. A température plus élevée, l'agitation thermique des molécules augmente, ainsi que la vitesse de diffusion, qui permet alors une plus grande pénétration à l'intérieur du tamis, et le passage par une valeur maximale de la chaleur d'adsorption réapparaît. Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec les résultats obtenus par BRECK lors de l'adsorption d'argon et d'azote sur les tamis 4A à des températures et pour des pressions plus élevées. (22)

Avant d'essayer de relier la position du maximum au taux de remplissage des cavités, il convient de souligner un problème qui se pose quant à l'exactitude des résultats obtenus dans ce domaine. En effet, nous avons calculé la chaleur isostérique

d'adsorption en intégrant la relation de CLAPEYRON :

$$\frac{\partial(\log P)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q_{st}}{R}$$

et en supposant que la chaleur ne dépendait pas de la température dans le domaine d'intégration. Or, il est bien évident qu'elle en dépend puisque nous observons que la valeur maximale de la chaleur décroît lorsque la température s'élève. Les valeurs ainsi obtenues correspondent donc à des moyennes et ne sont qu'approchées.

Nous avons essayé d'obtenir une valeur plus exacte de la chaleur d'adsorption à 90 °K en interpolant les résultats obtenus entre 77 et 90 °K d'une part, et entre 90 et 103 °K d'autre part de la manière suivante :

L'hypothèse selon laquelle la chaleur isostérique d'adsorption ne dépend pas de la température dans un intervalle donné revient à considérer que dans cet intervalle la fonction $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ a une dérivée première constante. La chaleur est alors proportionnelle à la pente de la droite $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Nous avons vu que cette dernière hypothèse n'est pas compatible avec nos résultats expérimentaux.

Admettons, en meilleure approximation que c'est la dérivée seconde de la fonction $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ qui est constante. Dans ces conditions, la courbe représentant $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une parabole.

On en déduit facilement

$$Q_2 = \frac{1}{T_2(T_1 - T_3)} \left[Q_{12}T_1(T_2 - T_3) + Q_{23}T_3(T_1 - T_2) \right]$$

Si on appelle Q_{12} la chaleur calculée entre T_1 et T_2

Q_{23} la chaleur calculée entre T_2 et T_3

Q_2 la chaleur en T_2

$$T_1 = 103 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 90 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T_3 = 77 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Un calcul analogue permettrait de déterminer Q_1 et Q_3 , les chaleurs d'adsorption en T_1 et T_3 . Mais il s'agit alors d'une extrapolation trop aléatoire pour qu'elle présente un intérêt.

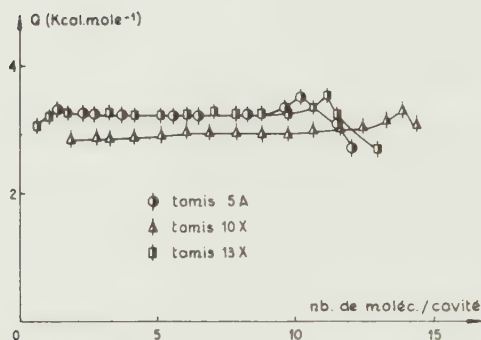


fig. 38

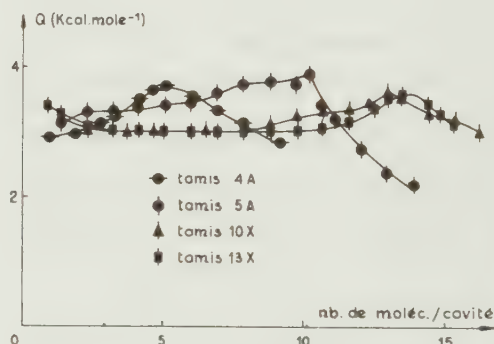


fig. 39

. Chaleur isostérique d'adsorption de l'argon (fig. 38) et de l'oxygène (fig. 39) à 90 °K

Les valeurs de la chaleur d'adsorption à 90 °K obtenues à partir de la relation (2) sont portées en fonction de la quantité de gaz adsorbée sur les figures (38 et 39). Chacune d'elles est en quelque sorte une moyenne de celles qui ont été déterminées par intégration entre deux températures. La partie qui était indépendante du taux de remplissage et de la température reste identique à ce que nous avons observé. Nous retrouvons ensuite le passage par un maximum et nous pouvons noter que le début de la partie croissante correspond sensiblement à la première cassure des isothermes de POLANYI.

Nous avons vu que les interactions entre les molécules adsorbées permettent d'expliquer la partie croissante des courbes. Après saturation des cavités, l'adsorption dans la porosité secondaire des tamis serait de même nature qu'une condensation, ce qui se traduirait par la partie décroissante des courbes.

Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse en calculant le nombre de molécules contenues dans chaque cavité au moment où la chaleur atteint sa valeur maximale.

Dans le cas du tamis A, le nombre de cavités par gramme d'échantillon est donné par :

$$N_A = \frac{N}{M} \cdot \frac{80}{100}$$

où N est le nombre d'AVOGADRO

M_A la masse moléculaire d'une maille élémentaire de tamis, qui contient une cage α susceptible d'accueillir les molécules adsorbées.

$\frac{80}{100}$ est un facteur correctif permettant de tenir compte des 20 % de liant additionnel.

D'autre part, les ouvertures des cages β sont suffisamment étroites pour que l'on puisse admettre que les molécules adsorbées n'y pénètrent pas.

Pour les tamis X, le calcul est analogue, mais le nombre de cavités par gramme d'échantillon est donné par :

$$N_X = \frac{8N}{M_X} \cdot \frac{80}{100}$$

car la maille élémentaire contient 8 supercages.

Le nombre des molécules gazeuses correspondant au volume adsorbé V , mesuré dans les conditions standard de température et de pression est donné par

$$N_v = \frac{N V}{22.400}$$

Le nombre des molécules adsorbées par cavité est donc $\frac{N_v}{N_A}$ ou $\frac{N_v}{N_X}$ suivant la nature de l'échantillon. Les résultats sont portés dans le tableau X

Un calcul approximatif supposant un arrangement compact des molécules adsorbées montre que les cavités peuvent contenir de 14 à 16 molécules d'oxygène ou d'argon (29).

Tableau X - Nombre de molécules par cavité correspondant à la valeur maximale de la chaleur d'adsorption à 90 °K

O ₂	13.7	13.2	10.6	5.5
A	13	11.4	10.2	
	10 X	13 X	5 A	4 A

La valeur maximale de la chaleur d'adsorption correspond donc à un nombre de molécules par cavité comparable à celui calculé théoriquement bien qu'inférieur.

Nous allons voir que cette hypothèse d'une corrélation entre le remplissage des cavités et le maximum de la chaleur d'adsorption peut être confirmée par un calcul statistique basé sur un modèle d'adsorption.

IV.4. - COMPARAISON AVEC UN MODELE THEORIQUE

IV.4.1. . description statistique du modèle

Les modèles d'adsorption classiques décrivent généralement la fixation de molécules sur une surface et se traduisent par l'équation d'une isotherme d'adsorption permettant de relier la pression d'équilibre du gaz au dessus du solide au taux de recouvrement de cette surface.

La structure même des tamis laisse prévoir qu'un tel modèle ne pourrait dans ce cas représenter la réalité que de façon très approchée. En effet l'adsorption a lieu dans une collection de petits volumes (les cavités zéolithiques) plutôt que sur une surface. Les problèmes d'interaction des molécules gazeuses entre elles d'une part, et avec l'adsorbant d'autre part se posent donc de façon nettement différente, et l'élaboration d'un modèle statistique mieux adapté nous a paru nécessaire.

IV.4.1.1. - Expression de la fonction de partition des molécules adsorbées :

Supposons que N molécules sont adsorbées dans B cavités indépendantes.

Chaque cavité comporte ν sites d'adsorption

n cavités contiennent r molécules

r varie donc de 0 à ν

Le nombre total des cavités, et le nombre de molécules adsorbées, s'expriment donc respectivement par les relations :

$$\sum_{r=0}^{\nu} n_r = B$$

$$\sum_{r=0}^{\nu} r n_r = N$$

Ce modèle est imaginé par BAKAEV (50) qui calcule la fonction de partition d'un tel système, soit :

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_r} \frac{B! F_1^{n_1} F_2^{n_2} \dots F_r^{n_r}}{n_1! n_2! \dots n_r!}$$

F_r représente la fonction de partition pour une cavité comportant r molécules

La sommation est faite pour toutes les répartitions possibles des n_r

IV.4.1.2. - Fonction de grande partition

La fonction de grande partition peut être exprimée à partir de la fonction de partition à l'aide de la relation classique (20) :

$$\Xi = \sum_N \lambda^N Z^N$$

Ξ est la fonction de grande partition

λ l'activité absolue des molécules, reliée au potentiel chimique de la phase adsorbée par

$$\lambda = e^{\frac{\mu}{kT}}$$

où k est la constante de BOLTZMANN

T la température absolue

En remplaçant Ξ par son expression développée en fonction des F_r , nous obtenons :

$$\Xi = \sum_N \lambda^N \sum_{n_1 \dots n_r} \frac{B! \cdot F_1^{n_1} \cdot F_2^{n_2} \dots F_r^{n_r}}{n_1! n_2! \dots n_r!}$$

$$\Xi = \sum_{ni} B! \lambda^{\sum_r r n_r} \sum_{n_1 \dots n_r} \frac{F_1^{n_1} \cdot F_2^{n_2} \dots F_r^{n_r}}{n_1! n_2! \dots n_r!}$$

$$\Xi = \sum_{ni} B! \frac{(\lambda F_1)^{n_1} \cdot (\lambda^2 F_2)^{n_2} \dots (\lambda^r F_r)^{n_r}}{n_1! n_2! \dots n_r!}$$

$$\Xi = (\lambda F_1 + \lambda^2 F_2 + \dots + \lambda^r F_r)^B$$

IV.4.2 - Calcul de l'équation de l'isotherme et comparaison avec les isothermes expérimentales - Energie d'adsorption

Le nombre de molécules adsorbées peut être déduit de la fonction de grande partition par la relation :

$$N = \frac{\partial(kT \log_e \Xi)}{\partial \mu} = \lambda \frac{\partial(kT \log_e \Xi)}{\partial \lambda}$$

En remplaçant Ξ par son développement en fonction de F_r , nous trouvons :

$$N = B \cdot \frac{\sum_r r \lambda^r F_r}{\sum_r \lambda^r F_r}$$

Appelons Θ le taux de remplissage du tamis, Θ est le rapport du nombre de molécules adsorbées sur le nombre total de sites. Soit :

$$\Theta = \frac{N}{Bv}$$

l'équation de l'isotherme d'adsorption est donc donnée par :

$$\Theta v = \frac{\sum_r r \lambda^r F_r}{\sum_r \lambda^r F_r}$$

Pour poursuivre ce calcul, il convient de préciser la forme de F_r , la fonction de partition correspondant à une cavité qui contient r molécules.

. Expression de F_r

Nous tenons compte seulement de l'énergie d'interaction des molécules avec l'adsorbant, soit ϵ_a , et de l'énergie d'interaction des molécules adsorbées deux à deux, soit ϵ_i

Nous supposons par ailleurs que ϵ_a a la même valeur pour toutes les molécules adsorbées, et ϵ_i pour tous les couples de molécules.

Pour une configuration donnée de r molécules adsorbées dans une cavité, l'énergie totale d'interaction avec le solide est $r\epsilon_a$, et l'énergie totale d'interaction des molécules adsorbées entre elles est : $r\left(\frac{r-1}{2}\right)\epsilon_i$

Nous avons appelé v le nombre total de sites que comporte une cavité. L'expression de la fonction de partition prend donc la forme :

$$F_r = \frac{v!}{r!(v-r)!} e^{-\frac{1}{kT} [r\epsilon_a + r(r-1)\epsilon_i]}$$

où $\frac{v!}{r!(v-r)!}$ représente le nombre d'arrangements possibles de r molécules sur v sites.

Les termes correspondant respectivement à l'énergie d'interaction des molécules adsorbées d'une part avec la surface, et d'autre part entre elles, sont distincts. On peut donc calculer l'équation de l'isotherme avec ou sans interactions latérales.

IV.4.2.1. - Calcul négligeant les interactions entre molécules adsorbées

Si nos hypothèses sont exactes, ce premier cas correspond aux faibles taux de remplissage des cavités, donc au domaine où la valeur de la chaleur isostérique d'adsorption est indépendante du volume adsorbé.

Nous avons vu que l'équation de l'isotherme d'adsorption peut s'exprimer sous la forme :

$$\Theta v = \frac{\sum_r r \lambda^r F_r}{\sum_r \lambda^r F_r}$$

et nous explicitons F_r :

$$\Theta v = \frac{\sum_r \frac{v!}{r!(v-r)!} \cdot \lambda^r \cdot e^{-\frac{r\epsilon_a}{kT}}}{\sum_r \frac{v!}{r!(v-r)!} \cdot \lambda^r \cdot e^{-\frac{r\epsilon_a}{kT}}}$$

puisque nous supposons $\epsilon_i = 0$

Nous remarquons que :

$$\sum_r \lambda^r F_r = \sum_{r=0}^v \frac{v!}{r!(v-r)!} \left(\lambda e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}} \right)^r$$

$$\sum_r \lambda^r F_r = (1 + \lambda e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}})^v = A_0$$

$$\sum_r r \lambda^r F_r = x \frac{\partial A_0}{\partial x}$$

$$x = \lambda e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}}$$

Nous obtenons l'équation de l'isotherme :

$$\Theta = \frac{\lambda e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}}}{1 + \lambda e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}}} = \frac{e^{\frac{\mu - \epsilon_a}{kT}}}{1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_a}{kT}}}$$

Nous admettons que l'équilibre d'adsorption est atteint. Dans ce cas, les potentiels chimiques respectifs des phases gazeuse et adsorbée sont égaux :

$$\mu = \mu_g = RT \log \frac{P}{P_s}$$

où P est la pression d'équilibre du gaz

P_s la pression de référence que nous prenons égale à la pression de vapeur saturante du gaz

Dans ces conditions

$$\Theta = \frac{k'P}{1+k'P}$$

$$k' = \frac{e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}}}{P_s}$$

Nous trouvons une équation de l'isotherme qui a la même forme que celle de LANGMUIR.

Nous vérifions que ce modèle peut représenter le phénomène observé en cherchant s'il existe une valeur de l'énergie ϵ_a telle que les résultats théoriques et expérimentaux coïncident. Deux problèmes doivent être pris en considération :

- a) Une superposition des isothermes théoriques et expérimentales est-elle possible ?
- b) Si elle est possible, la valeur correspondante de l'énergie ϵ_a est-elle compatible avec celle de la chaleur isostérique d'adsorption déduite des courbes expérimentales en utilisant l'équation de CLAPEYRON.

a . tracé des isothermes.

Sur les figures (40 à 51) nous avons porté, pour chacun des cas étudiés la pression d'équilibre du gaz en fonction du nombre de molécules adsorbées, soit : Θ_v

Nous déterminons v à partir des isothermes expérimentales : ces courbes ont une forme analogue à celles de LANGMUIR, et nous admettons que le volume à saturation est celui qui correspond à la partie parallèle à l'axe des abscisses.

Nous observons sur les graphiques que nous avons tracés un très bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales jusqu'à environ six à huit molécules adsorbées par cavité, c'est à dire, tant que la chaleur isostérique d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement.

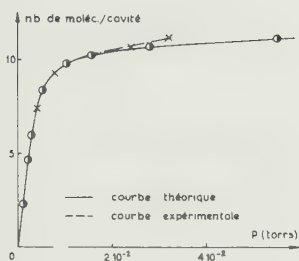


fig. 40

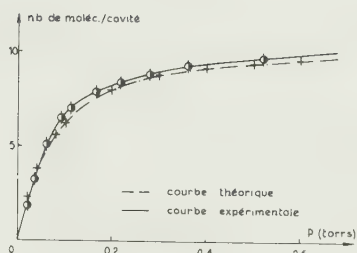


fig. 41

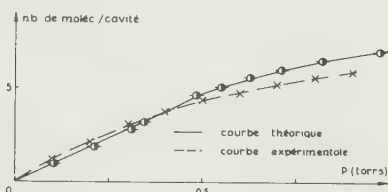


fig. 42

- Adsorption d'argon sur zéolithe 5 A à 77 °K (fig. 40), 90 °K (fig. 41) et 103 °K (fig. 42)

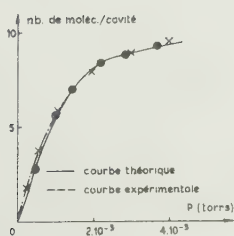


fig. 43

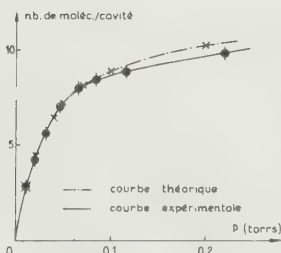


fig. 44

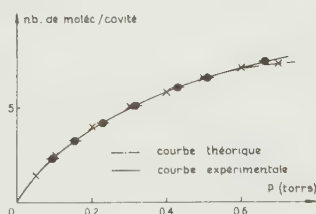


fig. 45

- Adsorption d'oxygène sur zéolithe 5 A à 77 °K (fig. 43), 90 °K (fig. 44) et 103 °K (fig. 45)
- Comparaison entre isothermes théoriques et expérimentales - modèle négligeant les interactions entre molécules adsorbées.

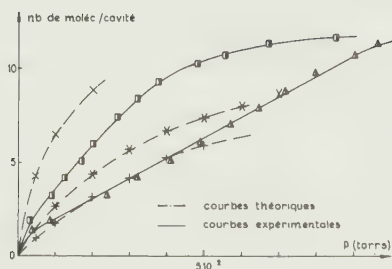


Fig. 46 Adsorption à 77 °K

■ 13 X x $E_a = 1,9 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$
 ▲ 10 X * $E_a = 1,7 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$
 + $E_a = 1,6 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$

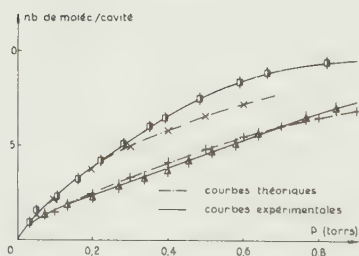


Fig. 47 Adsorption à 90 °K

■ 13 X x $E_a = 1,9 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$
 ▲ 10 X + $E_a = 1,5 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$

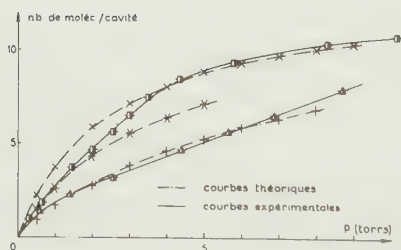


Fig. 48 Adsorption à 103 °K

■ 13 X x $E_a = 1,4 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$
 ▲ 10 X * $E_a = 1,3 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$
 + $E_a = 1,1 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$

Comparaison entre isothermes théoriques et expérimentales d'adsorption d'argon sur zéolithes de type X - modèle négligeant les interactions entre molécules adsorbées

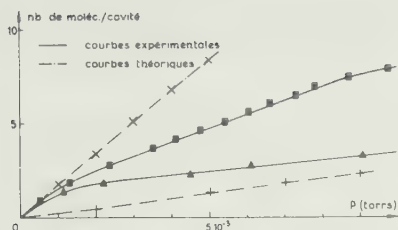


Fig. 49 Adsorption à 77 °K

■ 13 X x $E_a = 1,7 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$
 ▲ 10 X + $E_a = 1,6 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$

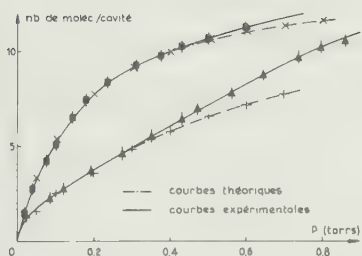


Fig. 50 Adsorption à 90 °K

■ 13 X x $E_a = 1,7 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$
 ▲ 10 X + $E_a = 1,5 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$

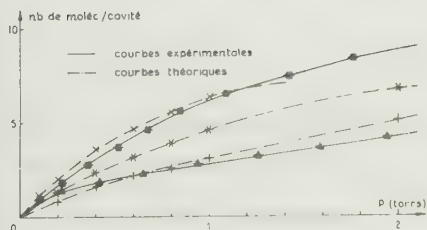


Fig. 51 Adsorption à 103 °K

■ 13 X x $E_a = 1,4 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$
 ▲ 10 X * $E_a = 1,3 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$
 + $E_a = 1,2 \text{ Kcal. mole.}^{-1}$

Comparaison entre les isothermes théoriques et expérimentales d'adsorption d'oxygène sur zéolites de type X - Modèle négligeant les interactions entre molécules adsorbées.

Ces résultats confirment nos hypothèses : le modèle considéré paraît donner une bonne description de l'adsorption des premières quantités d'oxygène et d'argon sur les zéolithes.

Dans ce domaine, les interactions adsorbat - adsorbat sont négligeables.

b . énergie d'adsorption.

Par définition, ϵ_a est l'énergie d'interaction d'une molécule d'adsorbat avec la surface solide. L'énergie molaire d'adsorption est donc $\mathcal{N}\epsilon_a = E_a$, $\mathcal{N}$ représentant le nombre d'AVOGADRO.

La valeur "expérimentale" de cette énergie doit être déduite de celle de la chaleur isostérique d'adsorption que nous avons calculée à partir des isothermes.

La chaleur isostérique ainsi obtenue représente une variation d'enthalpie, soit :

$$Q_{st} = H_g - \bar{H}_s$$

où H_g est l'enthalpie molaire des molécules gazeuses, et $\bar{H}_s$ l'enthalpie différentielle molaire des molécules adsorbées à la température et à la pression expérimentales

$$H = E + PV = E + RT$$

dans le cas d'un gaz parfait. Pour avoir la variation d'énergie produite au cours de l'adsorption, il convient donc de retrancher RT à la valeur de la chaleur isostérique que nous avons calculée. Il vient :

$$\begin{aligned} Q_{st} - RT &= E_g - \bar{E}_s \\ Q_{st} - (RT + E_g) &= -\bar{E}_s =_{\text{exp}} E_a \end{aligned}$$

Soit à déterminer l'énergie interne E_g du gaz dans les conditions expérimentales.
 Cette énergie est uniquement de l'énergie cinétique de translation dans le cas de l'argon,
 soit :

L'oxygène, diatomique, comporte une énergie de rotation supplémentaire, soit :

$$E_{\text{rot}} = RT$$

Dans nos conditions expérimentales, l'énergie de vibration est négligeable (52)

En résumé, les valeurs que nous comparons à celles déduites de l'équation
 théorique de l'isotherme sont les suivantes :

$$\begin{aligned} & \text{- pour l'argon} & E_{a,\text{exp}} &= Q_{st} - \frac{5}{2} RT \\ & \text{- pour l'oxygène} & E_{a,\text{exp}} &= Q_{st} - \frac{7}{2} RT \end{aligned}$$

Les résultats sont portés dans le tableau XI

Tableau XI - Valeurs théoriques et expérimentales de l'énergie d'adsorption
 de l'oxygène et de l'argon sur zéolithes lorsque l'on néglige les
 interactions entre molécules adsorbées.

Nature du gaz		O ₂			A		
Nature du tamis		10 X	13 X	5 A	10 X	13 X	5 A
Valeurs expérimentales (k cal.mole ⁻¹)		2,3	2,3	2,5	2,3	2,5	2,5
Valeurs théoriques (kcal.mole ⁻¹)	77 °K	1,6	1,7	2,5	1,6	1,8	2,2
	90 °K	1,5	1,7	2,0	1,4	1,5	1,9
	103 °K	1,2	1,4	1,6	1,1	1,3	1,6

Nous constatons un accord satisfaisant. Ce modèle semble donc donner une
 bonne représentation de l'adsorption des premières quantités d'oxygène et d'argon sur
 les tamis moléculaires.

IV.4.2.2. - Calcul supposant de faibles interactions entre molécules adsorbées

Nous pouvons écrire la fonction de partition pour une cavité sous la forme :

$$F_r = \frac{v!}{r!(v-r)!} \cdot e^{-\frac{1}{kT}(r\epsilon_a + r(\frac{r-1}{2})\epsilon_i)}$$

$$= \frac{v}{r!(v-r)!} e^{-\frac{r\epsilon_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{r^2\epsilon_1}{kT}}$$

en posant :

$$\epsilon_0 = \epsilon_a - \frac{\epsilon_i}{2}$$

$$\epsilon_1 = \frac{\epsilon_i}{2}$$

Si nous admettons que l'énergie d'interaction des molécules adsorbées entre elles est suffisamment faible pour que l'expression $\frac{\epsilon_i r^2}{kT}$ soit très inférieure à 1, nous pouvons la remplacer par les deux premiers termes de son développement en série

$$e^{-\frac{\epsilon_1 r^2}{kT}} \approx 1 - \frac{\epsilon_1 r^2}{kT}$$

$$F_r = \frac{v!}{r!(v-r)!} e^{-\frac{\epsilon_0 r}{kT}} \left(1 - \frac{\epsilon_1 r^2}{kT}\right)$$

Il vient alors :

$$\sum_{r=0}^v \lambda^r F_r = \sum_{r=0}^v \frac{v!}{r!(v-r)!} \cdot \left(\lambda e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}\right)^r \left(1 - \frac{\epsilon_1 r^2}{kT}\right) = A_0 - A_1$$

$$A_0 = \left(1 \cdot \lambda e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}\right)^v$$

$$A_1 = \frac{\epsilon_1}{kT} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\lambda \frac{\partial A_0}{\partial \lambda} \right)$$

Nous avons montré précédemment que :

$$\Theta_v = \frac{\sum_{r=0}^v r \lambda^r F_r}{\sum_{r=0}^v \lambda^r F_r} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\log_e \sum_{r=0}^v \lambda^r F_r \right)$$

En explicitant F_r nous obtenons l'équation de l'isotherme.

$$\Theta_v = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ v \log_e A_0 - \frac{v \epsilon_1}{kT} \left(\frac{\lambda e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}}{1 + \lambda e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}} + \frac{(v-1) (\lambda e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}})^2}{(1 + \lambda e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}})^2} \right) \right\}$$

$$\Theta = \frac{k''P}{1+k''P} \left\{ 1 + \frac{\epsilon_1}{kT} + \frac{1}{1+k''P} (1+2(v-1)) \frac{k''P}{1+k''P} \right\}$$

$$k'' = \frac{e^{-\frac{1}{kT}(\epsilon_0 - \frac{\epsilon_1}{2})}}{P_s}$$

la forme analytique de cette isotherme est trop compliquée pour permettre une vérification expérimentale satisfaisante de sa validité.

Nous pouvons toutefois constater que dans cette expression, le terme dont $\frac{\epsilon_1}{kT}$ est facteur devient petit pour les faibles valeurs comme pour les valeurs élevées de la pression d'équilibre. L'équation de l'isotherme tend alors vers une forme équivalente à celle correspondant au modèle de LANGMUIR. L'énergie d'interaction entre molécules adsorbées n'intervient donc que dans le domaine où la chaleur isostérique d'adsorption varie en fonction du taux de recouvrement et on est amené à penser qu'il y a une corrélation entre ces deux phénomènes.

Le calcul est cependant trop approché pour permettre une confrontation plus précise avec les résultats expérimentaux. Nous avons en effet supposé petit le terme $\frac{\epsilon_i r^2}{2kT}$, r est le nombre de molécules contenues dans une cavité, et nous savons (29) que lorsque la quantité adsorbée est proche de la saturation, une cavité peut contenir 14 à 16 molécules d'oxygène ou d'argon.

Soit $E_i = c \mathcal{N} \epsilon_i$

A $T = 90^\circ \text{ K}$, nous pouvons écrire :

$$\frac{\epsilon_i}{2kT} = \frac{E_i}{360}$$

ϵ_i étant exprimée en calories / mole

Pour que le calcul que nous avons effectué soit valable, il faut donc que

$$\frac{E_i \cdot 16^2}{360} = \frac{E_i \cdot 256}{360} \ll 1$$

Or la différence entre les valeurs de la chaleur isostérique d'adsorption correspondant à la partie indépendante du taux de recouvrement et au maximum observé sur la courbe (39) par exemple, est de l'ordre de 800 calories par mole pour 13 molécules adsorbées par cavité.

Nous admettons que cette chaleur d'adsorption traduit l'interaction des 13 molécules adsorbées par cavité entre elles. Des considérations analogues à celles que nous avons faites dans le cas de l'interaction avec le solide nous conduisent à retrancher RT à cette valeur pour connaître l'énergie d'interaction des molécules adsorbées entre elles.

Il y a $\frac{r(r-1)}{2}$ couples de molécules dans une cavité contenant r molécules.

L'énergie molaire d'interaction pour une molécule sera donc

$$E_i \approx \frac{600}{r-1} = 50$$

Dans ce cas
$$\frac{E_L \cdot 16^2}{360} = \frac{50 \times 256}{360}$$

et nous ne pouvons pas utiliser l'approximation

$$e^{\frac{\epsilon_L r^2}{2kT}} \simeq 1 - \frac{\epsilon_L r^2}{2kT}$$

Afin de comparer nos résultats expérimentaux à ceux que permet de prévoir notre modèle théorique nous devons donc reprendre ce calcul sans supposer que l'énergie d'interaction entre molécules adsorbées est faible.

IV.4.2.3. - Calcul tenant compte des interactions entre molécules adsorbées

Nous reprenons l'expression de l'isotherme d'adsorption :

$$\Theta_v = \frac{\sum_{r=0}^v r \lambda^r F_r}{\sum_{r=0}^v \lambda^r F_r}$$

$$\lambda = e^{\mu/kT}$$

$$F_r = \frac{v!}{r!(v-r)!} \cdot e^{-\frac{r\epsilon_0}{kT}} \cdot e^{-r\left(\frac{r-1}{2}\right) \frac{\epsilon_L}{kT}}$$

$$F_r = \frac{v!}{r!(v-r)!} e^{-\frac{r\epsilon_0}{kT}} e^{-\frac{r^2\epsilon_L}{kT}}$$

soit :

$$\Theta_v = \frac{\sum_{r=0}^v \frac{v!}{r!(v-r)!} r [\lambda e^{\frac{\epsilon_0}{kT}}]^r e^{\frac{\epsilon_1 r^2}{kT}}}{\sum_{r=0}^v \frac{v!}{r!(v-r)!} [\lambda e^{\frac{\epsilon_0}{kT}}]^r e^{\frac{\epsilon_1 r^2}{kT}}}$$

ou, en posant :

$$\lambda e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} = k'' P$$

$$\Theta_v = \frac{\sum_{r=0}^v \frac{v!}{r!(v-r)!} r [k'' P]^r e^{\frac{\epsilon_1 r^2}{kT}}}{\sum_{r=0}^v \frac{v!}{r!(v-r)!} [k'' P]^r e^{\frac{\epsilon_1 r^2}{kT}}}$$

Nous ne pouvons pas résoudre algébriquement cette équation comme nous l'avons fait dans les cas plus simples étudiés précédemment.

Nous avons alors recours à un ordinateur pour calculer numériquement point par point l'isotherme $\Theta_v f[P]$

Comme dans le cas où nous négligeons les interactions entre molécules adsorbées nous cherchons s'il existe des isothermes "théoriques" coïncidant avec nos courbes expérimentales et si les valeurs correspondantes de ϵ_a et ϵ_i sont plausibles.

a. . Tracé des isothermes.

Le nombre de molécules par cavité au moment de la saturation a été déterminé lorsque nous avons étudié le modèle où nous ne tenions pas compte des interactions entre molécules adsorbées. Les valeurs théoriques et expérimentales de Θ_v sont portées en fonction de la pression d'équilibre sur les figures (52 à 55) et nous constatons que l'accord avec le modèle est satisfaisant malgré des différences de tracé que l'on peut facilement interpréter.

En effet, pour les premières quantités adsorbées, l'isotherme théorique est située "en dessous" de l'isotherme expérimentale, mais ceci traduit les interactions latérales qui sont évidemment majorées puisque nous avons montré que dans ces conditions, c'est le modèle de LANGMUIR qui donne une bonne représentation du phénomène étudié.

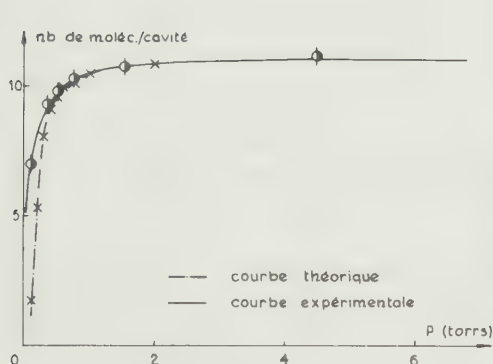


fig. 52

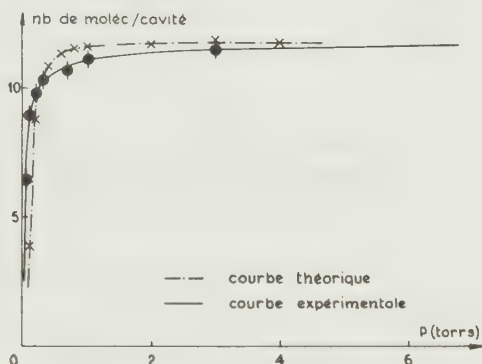


fig. 53

- *Comparaison entre les isothermes théoriques et expérimentales d'adsorption de l'argon (fig. 52) et de l'oxygène (fig. 53) sur zéolithe 5 A. Modèle tenant compte des interactions entre molécules adsorbées.*

Ensuite, la position des isothermes est inversée, mais là encore l'explication est aisée : en effet, la valeur de l'énergie d'interaction qui intervient dans l'expression de ϵ_i est une moyenne, que l'on considère indépendante du taux de remplissage. Or lorsque les cavités de zéolithes sont presque saturées, la distance entre les molécules adsorbées diminue, ce qui a pour effet d'augmenter leur énergie d'interaction et dans ce cas la valeur réelle de cette dernière est supérieure à la valeur théorique.

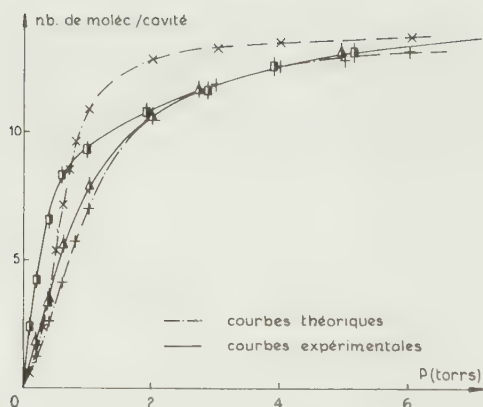


fig. 54



fig. 55

. Comparaison entre les isothermes théoriques et expérimentales d'adsorption de l'argon (fig. 54) et de l'oxygène (fig. 55) sur zéolithe de type X. Modèle tenant compte des interactions entre molécules adsorbées.

Les deux courbes sont cependant très voisines. Il est en particulier remarquable que les changements de pente que l'on observe lorsque la quantité adsorbée approche la saturation se produisent pour une même pression dans les deux cas.

b . Energie d'adsorption.

Nous calculons les énergies d'interaction avec le solide d'une part, et entre molécules adsorbées d'autre part, à partir de courbes donnant la chaleur isostérique d'adsorption à 90 °K comme nous l'avons indiqué dans le § (IV.2.1.). Ces valeurs, ainsi que celles qui correspondent aux tracés des isothermes théoriques sont portées dans le tableau XII.

Nous remarquons que la valeur théorique de ϵ_a est toujours nettement inférieure à la valeur expérimentale. L'explication la plus logique de cette différence consiste encore une fois à considérer cette valeur comme une moyenne sur l'ensemble de l'isotherme. Il est en effet très probable que ce sont d'abord les sites les plus énergétiques qui sont saturés : ce serait l'énergie d'interaction avec ces derniers que l'on déterminerait à partir des courbes expérimentales, et qui correspondrait à un modèle d'adsorption de type LANGMUIR.

Tableau XII- Valeurs théoriques et expérimentales de l'énergie d'adsorption de l'oxygène et de l'argon sur zéolithes, lorsque l'on tient compte des interactions entre molécules adsorbées.

Nature du gaz		O ₂			A		
Nature du tamis		10 X	13 X	5 A	10 X	13 X	5 A
Valeurs expérimentales (kcal.mole. ⁻¹)	E _{exp} Ei	0,4	0,4	0,5	0,2	0,2	0,3
	E _{exp} Ea	2,3	2,3	2,5	2,3	2,5	2,5
Valeurs théoriques (kcal.mole. ⁻¹)	Ei	0,6	0,6	0,6	0,4	0,4	0,6
	Ea	1,4	1,4	1,5	1,2	1,2	1,4

Après leur saturation, l'énergie d'interaction avec le solide serait beaucoup plus faible. Cette explication est d'autant plus plausible que nous savons que la surface des tamis est très hétérogène du point de vue électrostatique ; en particulier, un type de site peut être constitué par les cations et l'autre par les oxygènes tapissant les cavités.

La valeur de E_i confirme cette hypothèse :

Elle correspond dans tous les cas à une valeur de la chaleur d'adsorption supérieure à celles déduites des dénivellations entre le maximum et la partie horizontale de nos courbes représentant la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de remplissage.

Cette dénivellation ne représenterait donc pas l'énergie totale d'interaction des molécules entre elles, mais sa valeur diminuée de la différence entre l'énergie d'interaction des molécules adsorbées avec deux types de sites présents sur le tamis.

Dans ces conditions, les résultats théoriques et expérimentaux sont en bon accord.

IV.4.3. - ENTROPIE D'ADSORPTION

La superposition des isothermes théoriques et expérimentales pour des valeurs plausibles de l'énergie d'adsorption n'est pas suffisante pour permettre d'affirmer que le modèle que nous avons imaginé décrit effectivement le phénomène observé. Encore faut-il que la valeur de l'entropie des molécules adsorbées, calculée à partir de ce même modèle, soit également en accord avec nos résultats expérimentaux.

Nous avons déjà montré, lors de l'étude des gels de silice, que nous pouvions calculer la variation d'entropie, ΔS_e , à partir de la chaleur isostérique d'adsorption.

Nous savons que, si le modèle correspond bien au phénomène étudié,

$$\Delta S_e = a\bar{S} - gS^\circ \quad (1)$$

gS° est l'entropie molaire du gaz dans son état standard.

$a\bar{S}$ l'entropie différentielle molaire des molécules adsorbées comporte deux termes :

$$a\bar{S} = \bar{S}_{\text{conf}} + \bar{S}_{\text{th}} \quad (2)$$

$\bar{S}_{\text{conf}}$, le terme de configuration, peut être calculé à partir de la fonction de grande partition des molécules adsorbées.

$\bar{S}_{\text{th}}$ est l'entropie différentielle thermique de celles-ci, correspondant à leurs mouvements internes et à leurs vibrations autour de leur site d'adsorption.

L'argon étant monoatomique, on n'a pas à considérer dans ce cas de vibrations internes ou de rotations de la molécule.

Dans le cas de l'oxygène, nous admettrons que ces mouvements ne sont pas perturbés lors de l'adsorption.

Ceci revient à étudier uniquement le terme de l'entropie thermique correspondant aux vibrations de la molécule sur son site d'adsorption. Dans ces conditions, quelle que soit la molécule, la valeur de gS^0 est uniquement due aux degrés de liberté de translation du gaz. C'est gS_{tr}^0 que l'on calcule à l'aide de la formule de SACKUR-TETRODE.

Nous pouvons alors aisément calculer $\bar{S}_{\text{th}}$: en combinant les équations (1) et (2), nous obtenons :

$$\bar{S}_{\text{th}} = gS_{\text{tr}}^0 - \{S_{\text{conf}} + (-\Delta S_e)\}$$

Lorsque $\bar{S}_{\text{th}}$ ne dépend pas de la quantité de gaz adsorbée, $\bar{S}_{\text{th}} = S_{\text{th}}$ comme nous l'avons montré lors de l'étude de l'adsorption sur silice poreuse, et à partir de la valeur de S_{th} nous pouvons déduire la fréquence de vibration de la molécule d'après la relation :

$$S_v = R[u(e^u - 1) - \log_e(1 - e^{-u})]$$

$$u = \frac{h\nu}{kT}$$

S_v étant l'entropie intégrale molaire correspondant à un degré de liberté de vibration

La connaissance de cette fréquence de vibration nous permettra d'estimer la validité de notre modèle.

IV.4.3.1. - Calcul de l'entropie de configuration des molécules adsorbées.

L'entropie intégrale de configuration des molécules adsorbées est calculée à partir de la fonction de grande partition à l'aide de la relation classique :

$$S_{\text{conf}} = \frac{\partial(kT \log_e \Xi)}{\partial T} = k \log_e \Xi + kT \frac{\partial}{\partial T} (\log_e \Xi)$$

Nous avons montré précédemment que :

$$\log_e \Xi = B \log_e \left(\sum_r \lambda^r F_r \right)$$

$$F_r = \frac{v!}{r!(v-r)!} e^{-\frac{r\xi_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{r^2\xi_1}{kT}}$$

Nous obtenons donc :

$$S_{\text{conf}} = Bk \log \left[\sum_r \frac{v!}{r!(v-r)!} (k''P)^r e^{-\frac{\xi_1 r^2}{kT}} \right] + \frac{\sum_r e^{-\frac{\xi_1 r^2}{kT}} \frac{v!}{r!(v-r)!} (k''P)^r \left[\frac{\xi_1 r^2}{kT} - r \log k''P \right]}{\sum_r \frac{v!}{r!(v-r)!} e^{-\frac{\xi_1 r^2}{kT}} (k''P)^r}$$

L'entropie différentielle peut être déduite de l'entropie intégrale par la relation :

$$\overline{S}_{\text{conf}} = N \frac{\partial S_{\text{conf}}}{\partial N}$$

Nous connaissons l'expression de Θ , soit : $\Theta = \frac{N}{Bv}$

Nous pouvons donc calculer :

$$\frac{\partial S_{\text{conf}}}{\partial N} = \frac{1}{Bv} \frac{\partial S_{\text{conf}}}{\partial \Theta}$$

Mais les expressions de Θ et S_{conf} sont trop compliquées pour que l'on puisse exprimer S_{conf} en fonction de Θ . Nous utilisons donc une variable intermédiaire pour effectuer la dérivation :

$$\frac{\partial S}{\partial \Theta} = \frac{\partial S}{\partial P} \cdot \frac{\partial P}{\partial \Theta} = \frac{\partial S}{\partial P} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \Theta}{\partial P}}$$

Nous obtenons finalement :

$$\overline{S_{\text{conf}}} = R \frac{\left\{ \sum_r r A_r P^r \left[\frac{\epsilon_1 r^2}{kT} - r \log k'' P - 1 \right] \right\} \left\{ \sum_r A_r P^r \right\} - \left\{ \sum_r r A_r P^r \right\} \left\{ \sum_r A_r P^r \left[\frac{\epsilon_1 r^2}{kT} - r \log k'' P - 1 \right] \right\}}{\left\{ \sum_r r^2 A_r P^r \right\} \left\{ \sum_r A_r P^r \right\} - \left\{ \sum_r r A_r P^r \right\}^2}$$

avec

$$A_r = \frac{v!}{r!(v-r)!} k''^r e^{-\frac{\epsilon_1 r^2}{kT}}$$

Nous avons calculé $\overline{S_{\text{conf}}} = f(P)$ en ayant recours à l'ordinateur, et en attribuant à ϵ_a et ϵ_i les différentes valeurs que nous avons trouvées en comparant les isothermes théoriques et expérimentales.

IV.4.3.2. - Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Les entropies différentielles molaires de translation de l'oxygène et de l'argon dans leur état standard ont pour valeurs respectives, d'après la formule de SACKUR-TETRODE, 32 et 31 calories. degré⁻¹. mole⁻¹.

$a\overline{S}$ est calculé à partir de la chaleur isostérique d'adsorption à 90 °K comme dans le cas des silices poreuses.

Nous avons calculé l'entropie différentielle molaire de configuration des molécules adsorbées à partir des équations théoriques en considérant d'une part le modèle sans interaction des molécules adsorbées entre elles ($\epsilon_i = 0$) et d'autre part le modèle tenant compte de ces interactions. Dans les deux cas nous déduisons la valeur de l'entropie thermique.

Les résultats sont consignés dans les tableaux XIII - XIV - XV

Tableau XIII - Entropie différentielle thermique de l'argon adsorbé sur zéolithes
exprimée en calories. mole⁻¹. degré⁻¹.

Type de tamis	10 X		13 X		5 A	
Nbre de molécules/cavité	Ei=0	Ei=0,4 kcal.mole ⁻¹	Ei=0	Ei=0,4 kcal.mole ⁻¹	Ei=0	Ei=0,4 kcal.mole ⁻¹
0,93	9,47	7,57	10,61	9,71	12,39	10,44
1,39	12,37	11,26	11,12	10,02	12,09	9,39
1,86	12,82	11,42	12,08	10,68	12,28	9,09
2,32	13,16	11,56	12,45	10,95	12,67	8,97
2,79	11,75	9,95	12,97	11,07	12,34	8,14
3,25	12,74	10,64	13,13	11,03	13,17	8,57
3,72	12,64	10,24	13,16	10,86	13,59	8,49
4,18	12,14	9,54	13,20	10,60	13,69	8,14
4,65	12,09	9,29	12,91	10,11	13,17	7,85
5,11	11,95	9,82	13,00	9,88	13,74	7,44
5,58	11,83	8,48	12,95	9,60		7,04
6,04	11,67	8,25	13,07	9,55		6,67
6,51	11,68	8,03	13,29	9,64		6,18
6,97		7,86		9,61		5,63
7,41		7,71		9,82		5,27
7,90		7,73		9,50		4,86
8,37		7,89		9,23		4,50
8,83		7,76		8,67		3,81
9,30		7,53		8,21		1,03
9,76		7,19		7,41		0,43
10,26		6,79		7,29		0,10
10,69		6,40		7,01		1,64
11,16		6,05		6,38		
11,62		5,79		6,31		
12,09		6,46		7,08		

Tableau XIV - Entropie différentielle thermique de l'oxygène adsorbé sur zéolites, exprimée en calories. mole⁻¹. degré⁻¹.

Type de tamis	10 X		13 X		5 A	
Nbre de molécules/cavité	Ei=0	Ei=0,6 kcal.mole ⁻¹	Ei=0	Ei=0,6 kcal.mole ⁻¹	Ei=0	Ei=0,6 kcal.mole ⁻¹
0,93	13,69	12,29	13,78	12,38	16,38	14,83
1,39	13,89	12,04	14,31	12,46	16,47	14,27
1,86	14,36	12,16	15,29	13,09	16,51	13,66
2,32	14,61	12,01	15,61	13,01	16,01	12,76
2,79	14,26	11,16	15,83	12,73	15,78	12,14
3,25	14,13	10,48	15,97	12,52	15,42	11,32
3,72	14,18	10,16	16,20	12,23	15,16	10,61
4,18	13,89	9,64	16,23	11,98	14,75	9,85
4,65	14,09	9,59	16,38	11,78	14,45	9,23
5,11	13,80	8,90	16,57	11,67	14,18	8,63
5,58	13,52	8,27	16,24	10,99	14,01	8,11
6,04		8,23		11,06		7,48
6,51		8,24		11,55		6,64
6,97		7,90		9,89		5,85
7,41		7,38		9,53		4,90
7,90		6,92		9,35		3,68
8,37		6,31		9,26		2,64
8,83		5,71		9,18		2,14
9,30		5,02		8,87		1,52
9,76		3,32		8,26		0,92
10,26		3,31		7,73		
10,69		3,47		6,78		
11,16		3,05		6,65		
11,62		2,79		6,21		
12,09		2,28		5,66		

Tableau XV - Valeurs moyennes de l'entropie thermique de l'oxygène et de l'argon adsorbés sur zéolithes - fréquences de vibration correspondantes -

Nature du tamis	10 X		13 X		5 A	
Nature du gaz	S_{th} cal.mole ⁻¹ .deg. ⁻¹	$\nu.10^{12}$ sec. ⁻¹	S_{th} cal.mole ⁻¹ .deg. ⁻¹	$\nu.10^{12}$ sec. ⁻¹	S_{th} cal.mole ⁻¹ .deg. ⁻¹	$\nu.10^{12}$ sec. ⁻¹
A	12,08	0,68	13,30	0,56	12,90	0,59
O ₂	14,00	0,50	15,60	0,37	15,40	0,40

Nous constatons que dans le domaine de validité du modèle négligeant les interactions des molécules adsorbées entre elles, l'entropie différentielle thermique ne varie pratiquement pas en fonction du taux de remplissage des cavités. Nous calculons donc les fréquences de vibration correspondantes en admettant qu'il y a équipartition de l'énergie de vibration de la molécule sur son site d'adsorption suivant trois degrés de liberté. Les valeurs obtenues sont d'un ordre de grandeur courant pour une physi-sorption. (45) Il semble donc que ce modèle décrive bien les premiers stades de l'adsorption d'oxygène et d'argon sur tamis moléculaires.

Lorsque l'on tient compte des interactions entre molécules adsorbées, l'entropie thermique est beaucoup plus faible et diminue lorsque la quantité adsorbée augmente, ce qui paraît logique, les interactions devant perturber les mouvements des molécules adsorbées.

CHAPITRE V.

ADSORPTION D'AZOTE SUR LES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

V.1. - TRACE DES ISOTHERMES

V.1.1. - Adsorption sur zéolithes en granulés - Difficultés de diffusion de l'azote

En premier lieu nous avons tracé les isothermes d'adsorption de l'azote à 77, 90 et 103 °K sur les tamis 5A, 10X et 13X en utilisant des échantillons de zéolithe sous forme granulée, comme lors de l'étude de l'adsorption d'oxygène et d'argon. Nous avons reproduit sur les figures (56 à 58) les courbes représentant $\log_e V$ en fonction de $(\log_e \frac{P}{P_s})^2$ V étant le volume de gaz adsorbé sur un gramme d'échantillon. P la pression d'équilibre, et P_s la pression de vapeur saturante de l'azote à la température de l'expérience.

Nous observons des différences notables entre ces résultats et ceux obtenus avec l'oxygène et l'argon :

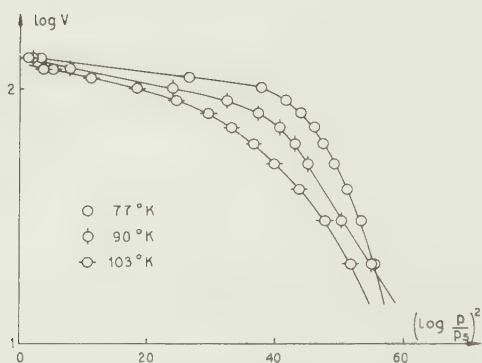


Fig. 56 Adsorption d'azote sur zéolithe 5 A granulés

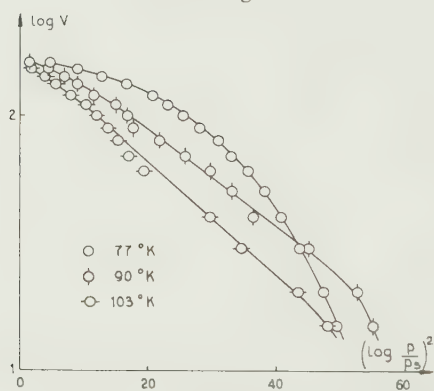


Fig. 57 Adsorption d'azote sur zéolithe 10 X en granulés

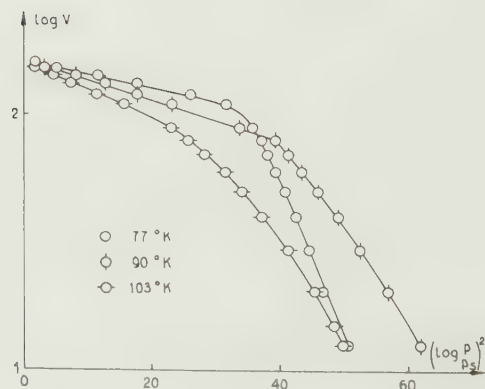


Fig. 58 Adsorption d'azote sur zéolithe 13 X en granulés

Tableau XVI - Pressions d'équilibre exprimées en torr, correspondant respectivement à 10 cm³ d'azote, d'oxygène ou d'argon adsorbés sur 0,8 gramme de zéolithe.

Nature du gaz		O ₂			A			N ₂		
Nature du tamis	Température de l'expérience	77 °K	90 °K	103 °K	77 °K	90 °K	103 °K	77 °K	90 °K	103 °K
Nature du tamis	10 XG	3,78.10 ⁻⁴	4,88.10 ⁻³	7,90.10 ⁻²	1,24.10 ⁻³	2,40.10 ⁻²	3,37.10 ⁻¹	4,42.10 ⁻¹	6,80.10 ⁻⁵	3,69.10 ⁻⁴
	13 XG	4,92.10 ⁻⁴	7,37.10 ⁻³	10 ⁻¹	1,51.10 ⁻³	3,12.10 ⁻²	3,01.10 ⁻¹	5,76.10 ⁻⁵	3,68.10 ⁻⁵	6,22.10 ⁻⁴
	4 AG	6,51.10 ⁻⁴	1,34.10 ⁻²	1,63.10 ⁻¹						
	5 AG	1,23.10 ⁻⁴	1,91.10 ⁻³	2,86.10 ⁻²	4,41.10 ⁻⁴	9,45.10 ⁻³	1,05.10 ⁻¹	1,92.10 ⁻⁵	3,67.10 ⁻⁵	2,20.10 ⁻⁴
	10 XP	3,75.10 ⁻⁴	4,860 ⁻³	7,9110 ⁻²				3,07.10 ⁻⁶	4,01.10 ⁻⁵	7,36.10 ⁻⁴
	13 XP							1,89.10 ⁻⁶	3,88.10 ⁻⁵	9,43.10 ⁻³
	5 AP							1,42.10 ⁻⁵	6,10.10 ⁻⁵	1,58.10 ⁻³

- 1 . Pour les faibles taux de remplissage, les tamis présentent une beaucoup plus grande affinité pour l'azote que pour l'argon ou même l'oxygène. A titre d'exemple, nous avons indiqué dans le tableau XVI les pressions d'équilibre correspondant à 10 cm^3 de gaz adsorbés sur un gramme de chacun des échantillons étudiés. Nous observons que les pressions d'azote sont très inférieures à celles obtenues avec l'oxygène ou l'argon, quel que soit le tamis considéré. Cette sélectivité pour l'azote, que nous avons déjà remarquée lors de l'étude des silices poreuses, mais de façon beaucoup moins sensible, est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (22,45). Elle serait une caractéristique des adsorbants hétéroioniques comportant des sites anioniques et cationiques adjacents, ce qui constitue de bonnes conditions pour donner lieu à une forte interaction entre le champ superficiel non uniforme et le moment quadrupolaire, qui est très important dans le cas de l'azote.
- 2 . Le modèle de POLANYI ne semble pas donner une bonne représentation de l'adsorption d'azote sur zéolithes synthétiques, puisque nous n'obtenons pas des segments de droite bien définis sur un domaine de pressions étendu en portant $\log_e V$ en fonction de $(\log_e \frac{P}{P_s})^2$
- 3 . Enfin, nous observons encore l'anomalie que nous avons signalée lors de l'étude de l'adsorption sur des silices poreuses : à taux de remplissage égaux, le rapport de la pression d'équilibre au dessus du solide sur la pression de vapeur saturante de l'azote à 90°K est inférieur au rapport déterminé à 77°K pour les premiers stades de l'adsorption.

Ces résultats semblent indiquer que l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint, malgré l'apparente stabilité de la pression au cours du temps que nous avons vérifiée après l'envoi de chaque incrément de gaz.

Cette difficulté de diffusion des molécules que paraissent traduire nos résultats, et qui se produit seulement pour l'azote, nous a laissé penser que la forme de présentation de l'échantillon, qui comme nous l'avons vérifié, n'a pas d'influence sur les propriétés d'adsorption de l'oxygène et de l'argon, peut au contraire modifier celles de l'azote.

V.1.2. - Adsorption sur zéolites en poudre.

Nous avons donc effectué à nouveau les mêmes essais, non plus sur des échantillons sous forme de granulés, mais sur des poudres des mêmes produits. Les résultats sont portés sur les figures (59 à 61) :

- 1 . Nous notons des pressions d'équilibre très inférieures aux valeurs correspondantes pour un même volume adsorbé sur du tamis en granulés, et pour une quantité égale de zéolithe, ce qui confirme l'hypothèse d'une mauvaise diffusion de l'azote à travers le liant.

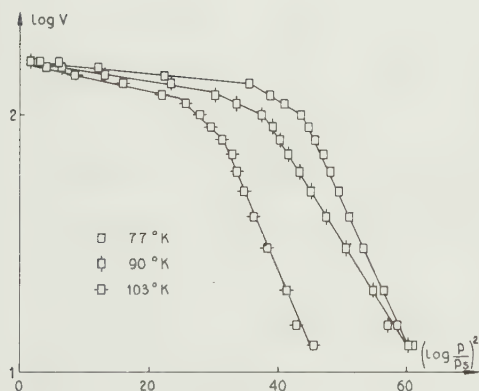


fig. 59

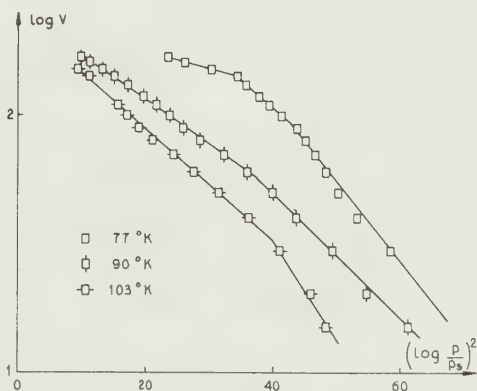
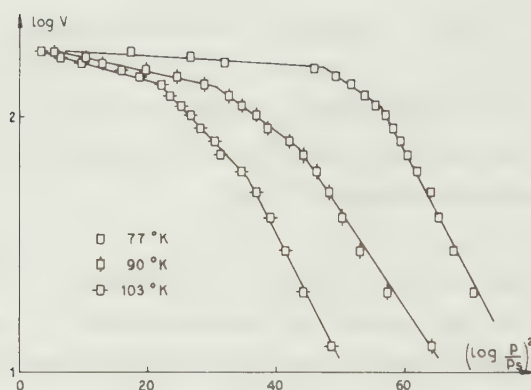


fig. 60

- Adsorption d'azote sur zéolites 5 A (fig. 59) et 10 X (fig. 60) en poudre

- 2 . Les isothermes se présentent sous forme de segments de droites beaucoup mieux définis, et il semble que l'équation de POLANYI donne une meilleure image du phénomène que lors de l'adsorption sur tamis sous forme granulée. On peut en particulier émettre la même hypothèse que dans le cas de l'oxygène et de l'argon : il y aurait deux modes successifs d'adsorption de l'azote représentés par deux segments de droite.



. Fig. 61 Adsorption d'azote sur zéolithe 13 X en poudre

- 3 . Les isothermes ne se "croisent" plus. Nous notons cependant encore des valeurs de P/P_s très voisines pour les faibles taux de remplissage à 77 et 90 °K de l'azote sur zéolithes 5A. Par contre l'aspect des courbes tracées sur les zéolithes 10X et 13X permet d'espérer que dans ces conditions, l'équilibre d'adsorption est atteint.

Pour préciser ces hypothèses, nous calculons la chaleur isostérique d'adsorption.

V.2 - CHALEUR ISOSTERIQUE D'ADSORPTION

V.2.1. - Zéolithes en granulés.

A l'aide de la relation de CLAPEYRON, nous avons calculé la chaleur isostérique d'adsorption de l'azote dont nous avons porté les valeurs en fonction du volume adsorbé sur les figures (62 à 64).

Les résultats ainsi obtenus dépendent beaucoup plus de la quantité adsorbée d'une part et de la température d'autre part que ceux concernant respecti-

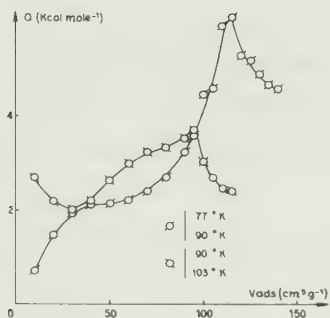


fig. 62

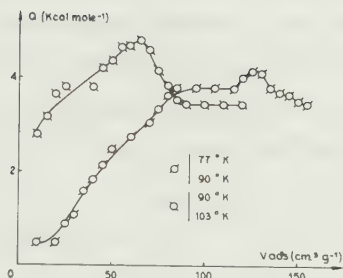


fig. 63

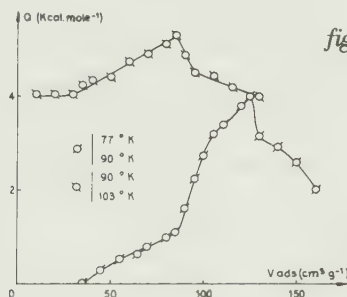


fig. 64

- Chaleur isostérique d'adsorption de l'azote sur zéolithes 5 A (fig. 62), 10 X (fig. 63) et 13 X (fig. 64) en granulés.

vement l'argon et l'oxygène. En particulier, les maxima des courbes sont beaucoup plus aigus, surtout à basse température (entre 90 et 77 °K) et se produisent pour des valeurs plus élevées de la chaleur d'adsorption.

Par ailleurs, ces valeurs sont anormalement faibles pour les premières quantités adsorbées et il devient impossible de les calculer dans le cas de l'adsorption sur tamis 13X à basse température. Il semble que la courbe représentant la variation de la chaleur d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée soit déplacée vers les faibles énergies. Cette particularité pourrait s'expliquer par l'inaccessibilité des molécules d'azote aux sites les plus énergétiques à 77 °K. Dans ce cas on n'atteindrait pas l'équilibre, ce qui serait en accord avec les observations faites lors du tracé des isothermes d'adsorption, et l'équation de CLAPEYRON ne serait pas applicable.

D'autre part, sur la zéolithe 13X à température plus élevée (entre 90 et 103 °K) les difficultés de diffusion retarderaient moins l'équilibre d'adsorption, ce qui expliquerait que l'allure de la courbe représentant les variations de la chaleur d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée soit alors analogue à celles que l'on obtient pour l'oxygène et pour l'argon.

V.2.2. - Zéolithes en poudre

Le calcul de la chaleur d'adsorption est effectué de la même façon à partir des isothermes tracées en utilisant des zéolithes en poudre, et les résultats sont portés sur les figures (65 à 67) et dans le tableau XVII.

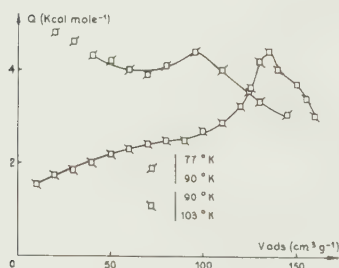


fig. 65

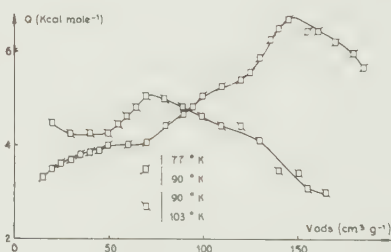


fig. 66

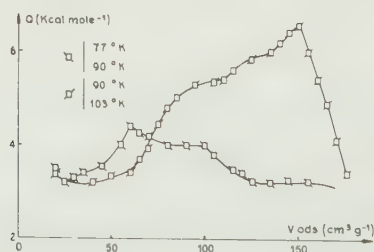


fig. 67

- Chaleur isostérique d'adsorption de l'azote sur zéolithes 5 A (fig. 65), 10 X (fig. 66) et 13 X (fig. 67) en poudre.

Les courbes représentant la variation de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement passent toujours par un maximum. Ce dernier se produit pour les mêmes taux de remplissage que sur les tamis correspondant sous forme de granulés. Il semble plausible de l'attribuer, comme dans le cas de l'oxygène ou de l'argon, aux interactions entre les molécules adsorbées.

Tableau XVII - Nombre de molécules d'azote par cavité correspondant à la valeur maximale de la chaleur d'adsorption.

	5 A P	5 A G	10 X P	10 X G	13 X P	13 X G
(1)	10,7	10,4	11,8	11,2	11,8	11,2
(2)	9	7,5	6,1	6	8	6

- (1) Chaleur isostérique calculée à partir des isothermes tracées à 77 et 90 °K
- (2) Chaleur isostérique calculée à partir des isothermes tracées à 90 et 103 °K

De plus, ces résultats confirment encore les hypothèses suggérées par la forme des isothermes. La valeur de la chaleur d'adsorption de l'azote sur la zéolithe 5A en poudre à basse température (entre 77 et 90 °K) est encore très faible pour les premières quantités adsorbées, ce qui laisse à penser que l'on est encore en présence d'un phénomène non équilibré.

Par contre, les courbes correspondant à l'adsorption sur zéolithes du type X ont la même forme que celles obtenues dans des conditions analogues avec l'oxygène et l'argon respectivement, et il paraît probable que l'on puisse les interpréter de la même façon. La différence essentielle entre l'azote et les deux autres gaz se traduit par le déplacement de l'ensemble de cette courbe vers des valeurs plus élevées de l'énergie de l'adsorption.

Cette particularité est très vraisemblablement liée au moment quadrupolaire de la molécule d'azote qui se manifeste par des interactions électrostatiques importantes. En résumé, l'adsorption d'azote sur tamis 10X et 13X paraît suffisamment rapide pour que nos conditions expérimentales permettent d'atteindre l'équilibre.

Dans ce cas, on distingue sur la courbe représentant la variation de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement une première partie, pratiquement indépendante de la température d'une part, et de la quantité adsorbée d'autre part. Celle-ci correspondrait à une adsorption par sites, sans interaction entre les molécules d'azote, qui se produirait lors de l'envoi des premiers incréments de gaz. Ensuite, les interactions entre molécules adsorbées rendraient compte de l'augmentation de la valeur de la chaleur d'adsorption avec le volume adsorbé, jusqu'au passage de la courbe par un maximum. Enfin la partie décroissante de la courbe indiquerait le début de la condensation du gaz.

Comme lors de l'étude de l'adsorption d'oxygène et d'argon, ayant constaté que la chaleur d'adsorption dépendait fortement de la température, nous avons calculé la courbe indiquant la variation de la chaleur d'adsorption en fonction du volume adsorbé à 90 °K en interpolant les résultats obtenus entre deux températures, afin d'obtenir des valeurs plus exactes, comme nous l'avons montré précédemment. Les résultats sont portés sur la figure (68).

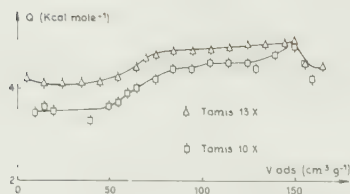


Fig. 68 Chaleur isostérique d'adsorption de l'azote à 90 °K sur zéolithes de type X en poudre.

Ce sont les valeurs ainsi obtenues que nous comparerons à celles déduites d'un modèle statistique.

Lors de l'adsorption d'azote sur les autres tamis (5A, 10X et 13X sous forme de granulés, 5A en poudre) les modes de fixation doivent être les mêmes, mais les difficultés de diffusion de l'azote retardant vraisemblablement l'équilibre d'adsorption, l'équation de CLAPEYRON ne permet pas d'obtenir les valeurs de la chaleur d'adsorption.

Nous cherchons donc seulement dans le cas de l'azote adsorbé sur tamis 10X et 13X en poudre si l'accord avec notre modèle théorique est possible.

V.3. - COMPARAISON AVEC UN MODELE STATISTIQUE

V.3.1 - Isothermes et énergies d'adsorption.

L'examen des courbes représentant la variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de remplissage des cavités nous a montré que seules les expériences effectuées sur les tamis 10X et 13X en poudre ont permis d'atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est donc seulement dans ce cas que nous étudierons l'accord entre les résultats et un modèle.

Nous considérons le même modèle d'adsorption que lors de l'étude de l'oxygène et de l'argon. L'équation théorique de l'isotherme s'exprime donc sous la même forme. Seules les valeurs respectives de ϵ_a , l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant, et ϵ_i , l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbat, doivent être adaptées au cas particulier de l'azote.

V.3.1.1. - Calcul négligeant les interactions entre molécules adsorbées.

Nous rappelons que dans ce cas, qui doit correspondre, si nos hypothèses sont exactes, aux premiers stades de l'adsorption d'azote, l'équation théorique de l'isotherme prend la forme :

$$\Theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

avec

$$K = \frac{e^{-\frac{\epsilon_a}{RT}}}{P_s}$$

P étant la pression d'équilibre, et P_s la pression de vapeur saturante de l'azote.

Nous observons sur les figures (69 à 71) une bonne superposition des isothermes théoriques et expérimentales jusqu'à une quantité de gaz adsorbée correspondant environ à cinq molécules par cavité.

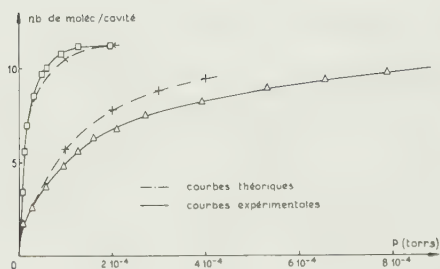


fig. 69

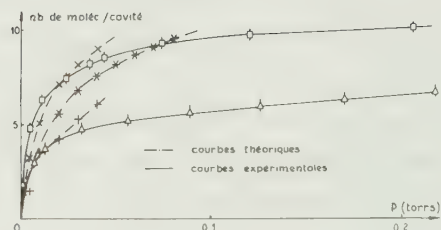


fig. 70

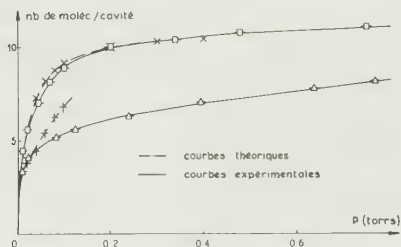
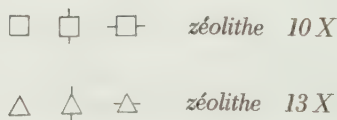


fig. 71



. Comparaison entre les isothermes théoriques et expérimentales d'adsorption de l'azote sur zéolites de type X à 77 °K (fig. 69), 90 °K (fig. 70) et 103 °K (fig. 71). Modèle négligeant les interactions entre les molécules adsorbées.

La valeur expérimentale de l'énergie d'interaction avec le solide, soit $\exp E_a$, est déterminé à partir des courbes représentant la variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

La molécule d'azote étant diatomique homonucléaire, comme celle d'oxygène, des considérations analogues conduisent à la relation :

$$\exp E_a = Q_{st} - \frac{7}{2} RT$$

Nous avons indiqué dans le tableau (XVIII) les valeurs obtenues, ainsi que celles qui sont introduites dans l'expression théorique des isothermes représentées sur les figures (69 à 71). Nous observons un bon accord, qui semble indiquer là encore que le mode de fixation que nous avons élaboré donne une image satisfaisante du phénomène étudié. En particulier, ce modèle rend bien compte de la plus grande affinité

des tamis pour l'azote que pour l'oxygène ou l'argon, ce qui correspond à une énergie d'interaction avec le solide plus élevée et distingue les propriétés d'adsorption de ce gaz par rapport à celles des autres adsorbants considérés.

V.3.1.2 - Calcul tenant compte des interactions entre molécules adsorbées.

Nous avons montré, lors de l'étude des propriétés d'adsorption de l'oxygène et de l'argon, que la considération simultanée des interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat conduisait à l'équation suivante pour l'isotherme d'adsorption :

$$\Theta_v = \frac{\sum_{r=0}^v \frac{v!}{r!(v-r)!} r [kP]^r e^{-\frac{\epsilon_1 r^2}{kT}}}{\sum_{r=0}^v \frac{v!}{r!(v-r)!} [kP]^r e^{-\frac{\epsilon_1 r^2}{kT}}} \quad k'' = \lambda e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}$$

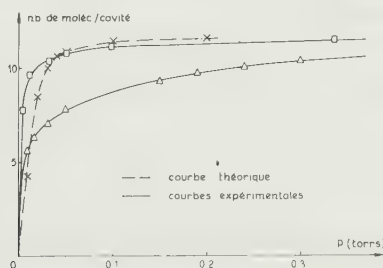


Fig. 72 Comparaison entre les isothermes théoriques et expérimentales d'adsorption de l'azote sur zéolites de type X à 90 °K - Modèle tenant compte des interactions entre molécules adsorbées.

Le calcul numérique point par point à l'ordinateur de Θ en fonction de P permet l'obtention des isothermes tracées sur la figure (72) et comparées aux courbes expérimentales. Les valeurs correspondantes de l'énergie d'interaction des molécules adsorbées entre elles et avec le solide sont portées dans le tableau XVIII

Nous constatons encore un accord assez satisfaisant entre les courbes théoriques et expérimentales, en ce qui concerne la pression pour laquelle se produit le changement de pente de l'isotherme de LANGMUIR. Les autres remarques concernant

Tableau XVIII - Valeurs théoriques et expérimentales de l'énergie d'adsorption de l'azote sur tamis X, exprimées en kcal.mole⁻¹.

Nature du tamis		10 X	13 X
Valeurs expérimentales	${}_{\text{exp}}E_i$	0,8	0,6
	${}_{\text{exp}}E_a$	2,9	3,4
Valeurs théoriques	77 °K	3,6	4,0
Modèle correspondant	90 °K	2,7	2,9
à $E_i = 0$	103 °K	2,6	2,8
Valeurs théoriques	E_i	0,8	0,8
Modèle correspondant			
à $E_i \neq 0$	E_a	2	2,2

les tracés respectifs des courbes sont analogues à celles que nous avons faites lors de l'étude des propriétés d'adsorption de l'argon et l'oxygène : le fait de considérer une valeur moyenne de l'énergie d'interaction des molécules entre elles soit ϵ_i , conduit en particulier à un déplacement de la courbe théorique par rapport à la courbe expérimentale vers des pressions plus élevées pour un faible taux de remplissage. De même, la valeur théorique de l'énergie E_a correspondant à la figure (72) est inférieure à celle du modèle négligeant les interactions entre molécules adsorbées, mais on peut admettre qu'il s'agit là d'une moyenne entre les valeurs des énergies d'interaction des molécules d'azote avec les différents types de sites présents sur le tamis.

Cette valeur moyenne est, par ailleurs, supérieure à celles que nous avons obtenues avec l'oxygène et l'argon, ce qui confirme la spécificité des propriétés d'adsorption de l'azote par rapport à celles des deux autres gaz.

V.3.2 - ENTROPIE D'ADSORPTION.

Nous avons montré que l'affinité des tamis moléculaires synthétiques pour l'azote était très supérieure à celle observée pour l'oxygène, ce qui se traduit par une énergie d'interaction entre le gaz et la surface solide plus élevée. (la chaleur isostérique d'adsorption à faible taux de remplissage est environ 4 Kcal pour l'azote, et 3 pour l'oxygène et l'argon, ce qui représente une différence assez importante).

Nous pouvons donc nous demander s'il est plausible d'admettre, comme nous l'avons fait dans le cas de l'oxygène que les mouvements de rotation de la molécule d'azote ne sont pas perturbés au cours de l'adsorption.

Si nous tenons compte des deux degrés de liberté de rotation de la molécule d'azote, l'entropie de rotation du gaz dans son état standard, est :

$$S_{\text{rot}}^{\circ} = R \log_e \left(\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right)$$

où I est le moment d'inertie de la molécule

σ le nombre de symétrie

L'entropie thermique des molécules adsorbées comporte alors deux termes :

$$S_{\text{th}} = S_v + S_{\text{rot}}$$

S_{rot} pouvant correspondre à 2 rotations gênées, 1 rotation libre et 1 rotation gênée, ou deux rotations libres.

L'entropie de configuration est calculée comme pour l'adsorption d'oxygène ou d'argon.

Nous étudierons séparément l'accord avec le modèle sans interactions entre molécules d'azote, qui correspond aux premiers stades du phénomène étudié, et le modèle tenant compte des interactions adsorbat-adsorbat.

. Modèle négligeant les interactions entre molécules adsorbées .

Les valeurs de l'entropie thermique sont portées dans le tableau XIX :

Tableau XIX

. Entropie thermique des molécules d'azote
adsorbées, exprimée en calories.mole⁻¹.degré⁻¹.
Modèle négligeant les interactions adsorbat-adsorbat.

Vads. cm ³ g ⁻¹	10 X	13 X
15	27,61	20,30
20	24,51	20,42
25	26,17	20,42
30	28,83	20,29
35	27,84	19,88
40	25,04	19,52
45	26,06	19,06
50	24,48	18,34
55	22,30	17,98

- 1 . Nous constatons qu'elles sont positives et ne dépendent pas de la quantité adsorbée dans le domaine de validité possible du modèle (entre 0 et 6 molécules par cavité). Dans ces conditions, l'entropie thermique différentielle est égale à l'entropie thermique intégrale.

- 2 . Si nous supposons alors que les mouvements de rotation de la molécule d'azote ne sont pas perturbés au cours de l'adsorption, l'entropie de rotation des molécules adsorbées est la même que celle des molécules gazeuses.

Nous pouvons alors facilement déduire l'entropie de vibration :

$${}_3S_v = S_{th} - S_{rot}$$

et calculer la fréquence de vibration correspondante comme lors de l'étude des propriétés d'adsorption de l'oxygène et de l'argon.

Les valeurs ainsi calculées sont indiquées dans le tableau XX :

Tableau XX

Valeur moyenne de l'entropie thermique des molécules d'azote adsorbées ; entropie et fréquences de vibration correspondantes.

	10 X	13 X
S_{th} moyen en cal.mole ⁻¹ .deg. ⁻¹	25,10	19,55
${}_3S_v$ moyen en cal.mole ⁻¹ .deg. ⁻¹	17,67	12,12
$\nu \cdot 10^{-12}$ sec. ⁻¹	0,3	0,6

- 3 . Les fréquences de vibration que nous obtenons avec ce modèle d'adsorption sont d'un ordre de grandeur correct. Vérifions leur cohérence avec les résultats concernant l'adsorption d'oxygène et d'argon.

La fréquence de vibration d'un oscillateur harmonique peut s'exprimer sous la forme :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{M}}$$

Si f est la constante de rappel et M la masse réduite de l'oscillateur. Si on admet que f est proportionnelle à E_a , l'énergie de liaison, et que la constante de proportionnalité ne dépend pas du gaz considéré, nous avons :

$$\frac{\nu_{N_2}}{\nu_{O_2}} = \sqrt{\frac{E_{aN_2} M_{O_2}}{E_{aO_2} M_{N_2}}}$$

$$\frac{\nu_{N_2}}{\nu_A} = \sqrt{\frac{E_{aN_2} M_A}{E_{aA} M_{N_2}}}$$

M_A , M_{O_2} et M_{N_2} étant les masses moléculaires respectives de l'argon, de l'oxygène et de l'azote, et E_{aA} , E_{aO_2} et E_{aN_2} les énergies de liaison correspondantes que nous prenons égales aux valeurs de $\nu_{exp} E_a$ déterminées à partir de celles de la chaleur isostérique d'adsorption. Les valeurs des fréquences de vibration de l'azote obtenues à l'aide de ces deux relations et en utilisant les résultats de notre étude des propriétés d'adsorption de l'oxygène et de l'argon sur les mêmes tamis sont portés dans le tableau XXI

Tableau XXI

Fréquences de vibration de l'azote adsorbée,
calculées à partir des valeurs obtenues pour l'oxygène et pour l'argon -

	10 X	13 X
calculé à partir de $\nu_A 10^{12} \text{ sec.}^{-1}$	0,87	0,78
----- calculé à partir de $\nu_{O_2} 10^{12} \text{ sec.}^{-1}$	0,44	0,37

Elles sont bien du même ordre de grandeur que celles obtenues directement à partir de l'entropie thermique des molécules adsorbées.

Nous pouvons donc considérer que ce modèle donne une bonne représentation de l'adsorption d'azote sur zéolithe de type X pour des faibles taux de remplissage, et que dans ce cas les mouvements de rotation de la molécule restent inchangés au cours de l'adsorption.

• Modèle tenant compte des interactions entre molécules adsorbées.

Les résultats sont portés dans le tableau XXII. Dans ce cas, nous ne pouvons considérer que l'entropie de rotation de la molécule d'azote ne varie pas au cours de l'adsorption, car l'expression de $gS_{tr} - \{S_{conf} + (-\Delta S_e)\}'$ conduirait à des valeurs négatives de l'entropie thermique.

Nous tenons donc compte de ce terme dans l'expression de l'entropie du gaz dans son état standard. Nous obtenons alors une valeur positive pour l'entropie différentielle thermique globale correspondant aux mouvements de vibration et de rotation. Mais celle-ci diminue lorsque la quantité de gaz adsorbé augmente, ce qui semble montrer, comme dans le cas de l'oxygène et de l'argon que les mouvements des molécules adsorbées sont d'autant plus perturbés que le taux de remplissage des cavités est grand.

V.4. - IMPORTANCE DU MOMENT QUADRUPOLAIRE DE LA MOLECULE D'AZOTE

Au cours de ce travail, nous avons pu noter trois différences essentielles entre les propriétés d'adsorption de l'azote, et celles de l'argon et de l'oxygène :

- 1 . Les molécules d'azote diffusent plus difficilement dans les cavités de zéolithes.
- 2 . Les tamis présentent cependant une affinité beaucoup plus grande pour l'azote que pour les deux autres gaz étudiés.

Tableau XXII

Entropie thermique des molécules d'azote adsorbées, exprimée en calories.mole⁻¹. degré⁻¹ Modèle tenant compte des interactions adsorbat - adsorbat -

V. adsorbé cm ³ . g. ⁻¹	10 X	13 X
15	26,01	18.70
25	23,82	18.07
35	24,94	16.98
45	22.61	15.61
55	18,25	13.93
65	12.62	11.07
75	9.53	7.57
85	6.49	6.00
95	2.93	4.99
105	1.05	4.05
115	1.10	2.62
125	0.88	1.10
135	0.19	0.05

- 3 . Lorsque la diffusion de l'azote dans le système poreux de ces solides est suffisamment rapide pour que nos conditions expérimentales permettent d'atteindre l'équilibre, la chaleur isostérique d'adsorption de l'azote est supérieure à celles de l'oxygène et de l'argon respectivement. L'écart entre les valeurs ainsi déterminées est compris entre 1 et 1,5 Kcal / mole.

Il paraît difficile d'expliquer les propriétés spécifiques de l'azote uniquement par les différences de dimension entre les molécules de ces trois gaz tableau XXIII.

Tableau XXIII - Caractéristiques des gaz étudiés.

Nature du gaz	diamètre de Van der Waals Å	diamètre à l'état liquide Å	Polarisabilité Å ³	Constantes de dispersion -C.10 ⁶⁰ erg.cm. ⁶	moment quadrupolaire Q .10 ⁻²⁶ u.e.s.
A	2,9	4	1,63	55,9	0
O ₂	3,0	3,9	1,57	57,5	0,19
N ₂	3,2	4,2	1,76	40,3	1,29

D'autre part, les constantes de dispersion de l'azote, de l'oxygène et de l'argon sont également très voisines (tableau XXIII). Les valeurs de l'énergie de dispersion doivent donc être à peu près équivalentes, et ce type d'interaction ne peut être invoqué pour rendre compte de nos observations.

Il apparaît donc que l'on doit imputer, comme l'ont fait d'autres auteurs, (45, 52, 53) les propriétés d'adsorption particulières de l'azote au moment quadrupolaire élevé de sa molécule (tableau XXIII).

Les tamis moléculaires comportent en effet, comme nous l'avons déjà souligné, une surface hétéroionique, et par conséquent le champ électrique à l'intérieur des cavités est loin d'être uniforme. L'interaction quadrupolaire due à cette variation du champ dans le volume d'adsorption n'est donc pas négligeable.

BARRER (45) calcule que, dans le cas des zéolithes de type X, la contribution de l'énergie d'interaction quadrupolaire à la chaleur isostérique d'adsorption est de l'ordre de 1,5 Kcal par mole, ce qui correspond bien à nos résultats.

De plus, une énergie d'interaction supplémentaire aussi importante permet de rendre compte de l'affinité beaucoup plus grande des tamis pour l'azote.

CONCLUSIONS

L'objet essentiel de ce travail a été l'étude des modes de fixation des molécules d'azote, d'oxygène et d'argon sur des solides poreux à basse température, et nous nous sommes tout particulièrement intéressés aux phénomènes intervenant pour les premières quantités de gaz adsorbées.

Pour résoudre ce problème plusieurs moyens ont été mis en oeuvre :

- 1 - tracé des isothermes d'adsorption
- 2 - étude thermodynamique : calcul de la chaleur isostérique
- 3 - étude statistique de la mobilité des molécules

Les premiers essais, réalisés sur des silices poreuses nous ont notamment permis de mettre en évidence d'importantes différences entre les propriétés d'adsorption de l'azote et celles de l'argon. Les résultats obtenus à l'aide des diverses méthodes auxquelles nous avons eu recours concordent; et montrent que l'argon est adsorbé sur les silices étudiées sous forme de couche mobile unidimensionnelle. Le cas de l'azote est plus complexe, et les propriétés de ce gaz paraissent soumises aux difficultés de diffusion des molécules dans le système poreux des silices.

Le peu d'information que l'on pourrait espérer acquérir sur la nature superficielle de ces solides rendait malaisée une interprétation plus précise de nos expériences.

Nous avons donc utilisé comme deuxième type d'adsorbant des tamis moléculaires synthétiques 5A, 10X et 13X de structure régulière et connue, les gaz adsorbés étant l'oxygène, l'argon et l'azote.

Là encore, nous avons noté la spécificité des propriétés de l'azote, qui se manifeste surtout par une plus grande affinité des tamis pour ce gaz, et, lorsque les conditions expérimentales nous ont permis d'atteindre l'équilibre d'adsorption, des valeurs de la chaleur isostérique supérieures à celles qui correspondent à l'adsorption d'oxygène ou d'argon dans les mêmes conditions. Nous avons attribué ces particularités aux interactions électrostatiques dues au moment quadrupolaire de la molécule d'azote placée dans le champ électrique superficiel non uniforme des cavités de zéolithes.

La nature de la porosité de ces tamis laissant prévoir par ailleurs, que les modèles classiques d'adsorption sur des surfaces donneraient une mauvaise image des propriétés étudiées, nous avons élaboré un modèle tenant compte de leur structure "en cavités" et nous avons déterminé la fonction de grande partition des molécules adsorbées correspondante.

A partir de cette dernière, nous avons pu déduire l'équation de l'isotherme d'adsorption, et l'expression de l'entropie des molécules adsorbées en fonction du taux de remplissage des cavités. Un calcul numérique effectué à l'aide d'un ordinateur nous a permis de montrer que ce modèle rendait bien compte de nos résultats expérimentaux :

Les molécules d'azote, d'oxygène et d'argon sont fixées sur des sites d'adsorption et à peu près indépendantes les unes des autres pour les faibles taux de recouvrement, qui correspondent à un premier type de sites. Après saturation de ces derniers, l'adsorption a lieu dans un deuxième type de sites, moins énergétiques, mais alors les interactions entre molécules adsorbées ne sont plus négligeables. Elles augmentent jusqu'à saturation des cavités. Ensuite, il se produit une condensation du gaz adsorbé.

Il paraît intéressant de souligner que la fonction de grande partition semble particulièrement bien adaptée à la description des phénomènes d'adsorption. La principale difficulté d'utilisation de cette fonction vient de son expression mathématique souvent compliquée. Mais le calcul automatique offre des voies de résolution nouvelles de cette dernière, ce qui pourra rendre plus fréquent l'emploi de cette méthode d'approche des phénomènes superficiels.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) I. LANGMUIR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361
- (2) H. FREUNDLICH, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen and Co. Ldt., Londres, 1926
- (3) S. BRUNAUER, P.H. EMMET, E. TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309
- (4) S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.E. DEMING, E. TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1723
- (5) D.M. YOUNG et A.D. CROWEL, *Physical Adsorption of gases* London, Butterworths, 1962
- (6) S.J. GREGG et K.S.W. SING, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London, 1967
- (7) E. ALISON FLOOD, *The solid Gaz Interface*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1967
- (8) J. BASTICK, *Thèses, Nancy*, 1958
- (9) D.W. BRECK, W.G. EVERSOLE, R.M. MILTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2338
- (10) W.M. MEIER, *Molecular sieves*, Soc. of Chem. Ind., Londres, 1968
- (11) L. BROUSSARD et D.P. SCHOEMAKER, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 1041
- (12) M.J. BENNET et F.C. TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 185
- (13) S.C. LIANG, *J. appl. Phys.*, 1951, **22**, 148
J. phys. Chem., 1952, **56**, 660
J. Phys. Chem. 1955, **33**, 279
Canad. J. Chem., 1953, **57**, 910

- (14) J.O. HIRSCHFELDER, R.B. BIRD, et E.L. SPOTZ,
J. chem. Phys., 1948, **16**, 968
Chem. Rev., 1951, **44**, 205
- (15) D.H. EVERETT, *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 453
- (16) G.L. KINGTON, P.S. SMITH, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**, 705
- (17) T.L. HILL, *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 376
- (18) P. CHICHE, *J. Chim. phys.*, 1962, **59**, 375
- (19) J.D. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS, R.B. BIRD, *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley and sons 1954, 117
- (20) R. FOWLER et E.A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics* Cambridge, 1949
- (21) R.M. MILTON, *Union Carbide Corporation U.S.P.*, 1959, 2, 882, 243
- (22) D.W. BRECK, W.G. EVERSOLE, R.M. MILTON, T.B. REED et L.T. THOMAS, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 5963
- (23) D.W. BRECK et T.B. REED, *J. amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5972
- (24) R.M. MILTON. *Union Carbide Corporation U.S.P.*, 1959, 2, 882, 244
- (25) D.W. BRECK et E.M. FLANINGEN, *Molecular sieves, Soc. of chem. Ind. Londres*, 1968, p. 47
- (26) R.M. BARRER et W.M. MEIER, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **59**, 1074
- (27) M.M. DUBININ, *Izvest Akad. Nauk S.S.S.R., Othel. Khim. Nauk.*,
1961, **7**, 1183
8, 1380
8, 1387
1962, **5**, 760
6, 960
12, 2113

- (28) A.V. KISELEV, A.A. LOPATKIN, *Kinet. i Kataliz S.S.S.R.* 1963, **5**, 786
- (29) M.M. DUBININ, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk* 1964, **7**, 1359
- (30) R.M. BARRER, *Endeavour*, 1964, **23**, 122
- (31) J.M. VERGNAUD, E. DEGEORGE, J. NORMAND, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964, 2549
- (32) J.A. RABO, C.L. ANGELL, P.H. KASAI, V. SCHOMAKER, *Chem. eng. progr. Symposium*, 1967, **63**, n° 73, 30
- (33) J.V. SMITH et L.G. DOWEL, *Kristallogr.*, 1967, **126**, 135
- (34) D.W. BRECK, *J. chem. Educ.*, 1967, **41**, 678
- (35) C. DONALD, J. FREEMAN, N. DENNIS et STAMIREN, *J. chem. Phys.*, 1961, **35**, 799
- (36) R.M. BARRER et D.A. IBBITSON, *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 195
- (37) R.M. BARRER, *J. chem. Soc. Ind.*, 1945, **64**, 130
- (38) R.M. BARRER et L. BELCHETZ, *J. chem. Soc. Ind.*, 1945, **64**, 151
- (39) R.M. BARRER, *Nature, London*, 1947, **159**, 508
- (40) R.M. BARRER et J.W. SUTHERLAND, *Proc. Roy. Soc.*, 1956, **A 237**, 439
- (41) G.T. KERR et G.T. KOKOTAILO, *J. amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 4675
- (42) G.T. KERR, *Science*, 1963, **140**, 1412
- (43) R.M. BARRER, P.J. DENNY, *J. chem. Soc.*, 1961, 971
- (44) R.M. BARRER et P.J. DENNY, *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 358
- (45) R.M. BARRER et W.I. STUART, *Proc. Roy. Soc.*, 1959, **A 249**, 464
- (46) M.M. DUBININ et B.A. TOROCHESNIKOV, *khim. Promyshl. S.S.S.R.*, 1961, **61**, 470
- (47) R.M. BARRER et H. VILLIGER, *J. chem. Soc. D.*, 1969, n° 12, 659

- (48) B.G. ARISTOV et A.V. KISELEV, *Kolloid Zh.*, 1967, **29**, 749
- (49) P. BROIER, A.V. KISELEV, E.A. LESNIK et A.A. LOPATKIN *Zh. Fiz. Khim.*, 1969, **43**, 1519
- (50) V.A. BAKAEV - *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1966, **167**, 369
- (51) T.H. HILL, *Statistical mechanics Mac. Graw. Hill Book Company inc.* 1956
- (52) A. PACAULT *Elements de thermodynamique statistique Masson*, 1963
- (53) L.E. DRAIN *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **53**, 650
- (54) G.L. KINGTON, A.C. MAC. LEOD, *Trans. Faraday Soc.*, 1959, **55**, 1799

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	5
I.1. Appareil d'adsorption	5
I.2. Thermostats	8
I.3. Mode opératoire	9
I.4. Corrections	9
I.4.1. Mesure des volumes gazeux	9
I.4.2. Correction d'effusion thermique aux basses pressions d'équilibre	10
I.4.3. Correction de volume mort	11
I.5. Précision des mesures	12
CHAPITRE II - ADSORPTION SUR SILICES POREUSES	13
II.1. Caractéristiques des échantillons	13
II.2. Tracé des isothermes	14
II.3. Modes de fixation des molécules d'argon	18
II.3.1. Chaleur isostérique d'adsorption de l'argon	19
II.3.2. Confrontation avec des modèles théoriques	20
II.3.2.1. Adsorption localisée	21
II.3.2.2. Adsorption en couche mobile	23

	Pages
II.4. Modes de fixation des molécules d'azote	31
II.4.1. Chaleur isostérique d'adsorption de l'azote.....	31
II.4.1.1. Silice M	31
II.4.1.2. Silice m	32
II.4.2. Confrontation avec des modèles théoriques	
II.4.2.1. Adsorption localisée	33
II.4.2.2. Adsorption en couche mobile	35
II.5 Conclusions	37
 CHAPITRE III - PROPRIETES ADSORBANTES DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES	
III.1. Description des différents types de zéolithes	40
III.1.1. Composition chimique, préparation	40
III.1.2. Structure cristalline	41
III.1.2.1. Réseau aluminosilicique	41
III.1.2.2. Position des cations	43
III.2. Revue des travaux antérieurs	45
 CHAPITRE IV - ADSORPTION D'OXYGENE ET D'ARGON SUR ZEOLITHES SYNTHETIQUES	
IV.1. Essais préliminaires	47
IV.2. Tracé des isothermes	48
IV.2.1. Influence de la nature du gaz	51
IV.2.2. Influence de la nature du tamis	53
IV.3. Chaleur isostérique d'adsorption	55

	Pages
V.1.1. Adsorption sur zéolithes en granulés - difficultés de diffusion de l'azote	89
V.1.2. Adsorption sur zéolithes en poudre	93
V.2. Chaleur isostérique d'adsorption	94
V.2.1. Zéolithes en granulés	94
V.2.2. Zéolithes en poudre	96
V.3. Comparaison avec un modèle statistique	99
V.3.1. Isothermes et énergies d'adsorption	99
V.3.1.1. Calcul négligeant les interactions entre molé- cules adsorbées	99
V.3.1.2. Calcul tenant compte des interactions entre molécules adsorbées	101
V.3.2. Entropie d'adsorption	103
V.4. Importance du moment quadrupolaire	107
CONCLUSIONS	110
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	113
TABLE DES MATIERES	117

Nom de l'Etudiant : : Nicole DUPONT-PAVLOVSKY

Nature de la thèse : Doctorat ès sciences physiques.

Vu, Approuvé
et Permis d'Imprimer

Nancy, le

Le Président du Conseil de l'Université
de NANCY I

J.R. HELLUY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 25 mars 1971
à l'imprimerie Jacques Rubrecht
3, rue Jeannot, 3 NANCY

Dépôt légal N° 001
1er trimestre 1971

